

**AEMAC**

---

ASOCIACIÓN ESPAÑOLA DE MATERIALES COMPUESTOS

**ACTAS DEL IX CONGRESO NACIONAL DE  
MATERIALES COMPUESTOS**

Girona, 5, 6, 7 y 8 de julio de 2011

Editores:

Josep Costa Balanzat (Universitat de Girona)  
Alfredo Güemes Gordo (Universitat Politècnica de Madrid)  
Antonio Martínez Benasat (Universitat Politècnica de Catalunya)  
Maria Lluïsa MasPOCH Ruldua (UPC, Centre Català del Plàstic)  
Joan Andreu Mayugo Majó (Universitat de Girona)

**Junta directiva AEMAC**

*Presidente:* Alfredo Güemes Gordo (Universidad Politécnica de Madrid)

*Secretario general:* Alberto Barroso Caro (Universidad de Sevilla)

*Vocales:*

Alejandro Ureña Fernández (Universidad Rey Juan Carlos)

Federico París Carballo (Universidad de Sevilla)

Carlos Navarro Ugea (Universidad Carlos III de Madrid)

Alfonso Corz Rodríguez (Universidad de Cádiz)

José Luis Pérez Aparicio (Universidad Politécnica de Valencia)

Iñaki Mondragón Egaña (Universidad del País Vasco)

Josep Costa Balanzat (Universitat de Girona)

José M. Pastor Barajas (Universidad de Valladolid)

Miguel Ángel López Manchado (Consejo Superior de Investigaciones Científicas)

Jaime A. Viña Olay (Universidad de Oviedo)

Depósito legal: B. 37613-2011

ISBN: 978-84-8458-352-3

Imprime: Service Point F.M.I., S.A.



Año 2011

Esta publicación se encuentra bajo licencia *Creative Commons Attribution 3.0 Unported License*.

Para ver una copia de la licencia visitar: <http://creativecommons.org/licenses/by/3.0/> o enviar una carta a Creative Commons, 444 Castro Street, Suite 900, Mountain View, California, 94041, USA.

Ilustración de la portada: fotografía cedida per AMADE,UdG.



## PRESENTACIÓN

Los congresos de la Asociación Española de Materiales Compuestos (AEMAC) han llegado ya a su novena edición y, con ella, como ya es tradicional, se publica este libro de Actas del Congreso. Estos libros son, sin duda, el testimonio de la evolución y maduración de un colectivo de investigadores y profesionales cada vez más amplio en número y cuyos focos de interés se expanden sin interrupción, siempre en el marco de los materiales compuestos. Desde las primeras ediciones del congreso de AEMAC, más conocido como MATCOMP, éste ha ido presenciando la irrupción de nuevas temáticas como los nanocomposites, el uso de materiales compuestos en ingeniería civil o los compuestos de inspiración “bio”. AEMAC, y con ella sus congresos, ha sabido adaptarse al contexto científico cambiante y los MATCOMP siguen representando el punto de encuentro más importante para la comunidad académica científica y empresarial del campo de los materiales compuestos en España.

En un entorno social que exige eficiencia en el uso de los recursos públicos otorgados a la investigación y en un contexto de competencia empresarial global, es indispensable el establecimiento de sinergias y colaboraciones entre los distintos actores españoles involucrados en los materiales compuestos. Los congresos MATCOMP, sin duda, representan una oportunidad óptima para ello.

En esta ocasión la sede del congreso ha recaído en la ciudad de Girona, en el Campus del Barri Vell de la Universidad y su organización ha sido posible gracias al esfuerzo de los miembros de dos grupos de investigación: AMADE de la Universitat de Girona y el Centre Català del Plàstic de la Universitat Politècnica de Catalunya. No sería posible listar aquí todas las personas de estos grupos que han participado en la organización del evento, pero aun aceptando omitir alguna de ellas, cito a continuación las que han estado más directamente implicadas en alguno de sus aspectos: Dani Trias, Irene Vilanova y Natina Isart (comidas, refrigerios y eventos sociales), Albert Turon, Lorena Marín y Carlos Sarrado (diseño gráfico, difusión, edición del programa), Norbert Blanco, Jordi Renart, Eduardo Martín, Javier Bonilla, Jordi Torres (medios audiovisuales e informáticos), Cristina Barris, Cristina Miàs, Marta Baena (adecuación de espacios), Rina Weltner (soporte a los conferenciantes invitados), Teresa Reixach (secretaría del congreso), Marc Gascons (patrocinadores); Joan Andreu Mayugo y Emilio V. González han asumido la tarea de preparar la edición de este libro.

En cualquier caso, el mayor agradecimiento se dirige a los autores de las comunicaciones presentadas al congreso, este año más de 170. El tiempo es escaso, los congresos propuestos cada vez más numerosos y los fondos para asistir a congresos menguan paulatinamente en todos los ámbitos. La fidelidad a MATCOMP bien merece, pues, su reconocimiento.

Girona, 5, 6, 7 y 8 de julio de 2011



## TABLA DE CONTENIDO

### CONFERENCIAS PLENARIAS

Artful interfaces within biological materials J.W.C. Dunlop, R. Weinkamer, P. Fratzl.....	1
--	---

### COMPUESTOS DE MATRIZ POLÍMERO

Influencia de la relación de mixticidad y de los procedimientos de ensayo sobre la tasa de relajación de energía en laminados carbono epoxi V. Mollón, J. Viña, A. Argüelles, J. Bonhomme, I. Viña .....	15
Evaluación de daños y defectos en materiales compuestos mediante tomografía de rayos-X F. Ivan Sket, J. Molina-Aldareguia, R. Seltzer, S. Hernández, A. Enfedaque, C.D. Gonzalez, J. Llorca .....	21
Estudio de las tensiones principales en el frente de grieta y su influencia en los mecanismos del fallo por deslaminación en materiales compuestos CFRP V. Mollón, J. Bonhomme, J. Viña, A. Argüelles .....	23
Comportamiento a fuego de laminados carbono-epoxy A. Güemes, C.E. García, F. López del Cerro .....	29
Influence of friction and cross section reduction on the stress at rupture and failure mode of split-disk ring composite specimens I.G. Alves, L.M.S.A. Borges, J.R.M. d'Almeida .....	35
Investigación del efecto compatibilizador del SEBS en mezclas de poliestireno de alto impacto (HIPS) y polipropileno (PP) F. Parres, J.E. Crespo, A. Nadal, R. Navarro .....	41
Estudio de materiales compuestos (CNF/GF/Epoxi). Propiedades mecánicas y estudios de infusividad G. Morales, M. Ruíz-Andrés, J. M. Gómez de Salazar, M. I. Barrena .....	47
Refuerzo de materiales plásticos commodity con fibras de cáñamo y kenaf L. Roca.....	53
Mechanical property and internal geometry variability evaluation in woven materials M. Olave .....	55
Analysis of damage micromechanisms in fiber-reinforced composites through in-situ SEM testing and computational micromechanics J. Llorca, L.P. Canal, C. González, J. Segurado .....	57
Concepción, caracterización y simulación de un laminado activo SMA-pCBT G. Castillo, V. Barcet, I. Flores, L. Aretxabaleta, I. Urrutibeascoa .....	59

Nanocomposites de resina epoxi y montmorillonita. Efecto del tratamiento de organofilización con un tensioactivo catiónico <b>A.Valea, F.J. Juanes, J.C. Miguez, B. González, M.L. González .....</b>	<b>65</b>
New materials for RFID tagging of people and metallic objects <b>C. Ortiz, M. Suárez, L. Andrés, N. Campos, S. Ver Hoeve, E. de Cos, M. Fernández, C. Vázquez, R. Cambor, G. Hotopan, R. Hadarig, F. Las Heras, J.L. Menéndez, S. García-Caso .....</b>	<b>71</b>
Caracterización mecánica de espumas rígidas multifuncionales de poliuretano <b>M. Antunes, A. Cano, V. Realinho, D. Arencón, J.I. Velasco.....</b>	<b>77</b>
Efecto del tipo de tejido de fibra de vidrio sobre el comportamiento a impacto del compuesto de pCBT fabricado mediante RTM <b>I. Ortiz de Mendibil, I. Tena, A. Agirregomezkorta, G. Aretxaga, M. Sarrionandia, J. Aurrekoetxea .....</b>	<b>83</b>
Monitorización de la salud estructural de materiales compuestos reforzados con fibra de vidrio mediante medidas de resistencia eléctrica <b>M. Sánchez, M. Campo, A. Jiménez-Suárez, J. Rams, A. Ureña.....</b>	<b>89</b>
Caracterización y simulación del comportamiento a impacto de termoplásticos autoreforzados <b>J.I. Múgica, J.A. Arakama, H. Zabala, M. Mateos, L. Aretxabaleta .....</b>	<b>95</b>
Cálculo de tensiones en la superficie generalizada de recipientes a presión de composites: criterios de fallo <b>A. Cabezas, A. Corz, F. París .....</b>	<b>101</b>
Influence of clay and polymer on the morphology and properties of PVOH/clay aerogels <b>M. Sánchez-Soto, J. Rojas, S. Illescas, T. Abt, M. A. Cáceres, A. Aróstegui ..</b>	<b>107</b>
Degradación fotooxidativa de elastómeros NBR/SiO <sub>2</sub> <b>X. Colom, X. Cañavate, F. Carrillo, F.A. Mateu .....</b>	<b>113</b>
Influencia de la adición de una arcilla natural a compuestos de matriz polimérica <b>B. González, A. Valea, M.L. González.....</b>	<b>115</b>
Aplicación de la técnica de Flash-DSC al estudio de las fases metaestables del polipropileno isotáctico <b>Juergen E. K. Schawe, Beat Flachsmann, F. Català .....</b>	<b>121</b>
Evaluación de la tasa de relajación crítica de energía en probetas con grieta asimétrica en modo II <b>J. Bonhomme, V. Mollón, J. Viña, A. Argüelles.....</b>	<b>123</b>
Características a impacto del compuesto de poliéster reforzado con fibra de vidrio curado mediante ultravioleta <b>J.A. Arakama, A. López-Arraiza, M. Sarrionandia, J. Aurrekoetxea .....</b>	<b>129</b>
Microencapsulado de PCMs en poliamida por polimerización “in situ” <b>M.L. González, J.C.Miguez, F.J. Juanes, B. González, A.Valea .....</b>	<b>131</b>

Estudio de la variación de las propiedades ante impacto en materiales compuestos de matriz poliolefínica y refuerzo de fibra de basalto en función de las variables de diseño del material

**J. Poveda, F.J. Maturana, J.C. Merino, J.M. Pastor ..... 137**

Estudio de la influencia de las variables de proceso en las propiedades mecánicas de materiales compuestos de matriz poliolefínica y fibra de vidrio transformados por inyección

**J. Poveda, F.J. Maturana, J.C. Merino, J.M. Pastor ..... 143**

Preparation of *Ginkgo biloba* extract and polymeric nanocapsules containig this extract

**R. Ghilardi, T.M. Rostirolla, V.W. Angeli, K.C.B. de Souza ..... 149**

Obtención y caracterización de un material compuesto plástico-madera, de productos reciclados, por medio del ensayo de tensión

**J.V. González, A. Barba, E. Flores, M. Santillán, F. Sánchez ..... 155**

Utilización de neumáticos fuera de uso con pretratamiento desvulcanizante como refuerzo en materiales compuestos de matriz poliolefínica

**J. Canavate, P. Casas, M. Jeanbon, F. Nogues, F. Carrillo, X. Colom ..... 157**

Compuestos de PLA/o-MMT: caracterización morfológica y mecánica

**J.C. Velázquez-Infante, E. Franco-Urquiza, O.O. Santana, A.B. Martínez, M.Ll. MasPOCH, J. Gamez-Perez, F. Carrasco ..... 159**

Efecto de la funcionalización de CNTs en la resistencia interlaminar de los materiales multiescalares de fibra de carbono fabricados por VARIM

**M. Campo, A. Jiménez-Suárez, M. Sánchez, A. Ureña ..... 165**

Preparación y caracterización termo-mecánica de espumas de polipropileno reciclado reforzado con fibras celulósicas

**M. Antunes, M. Ardanuy, A.B. Martínez, J.I. Velasco ..... 171**

Influencia de la temperatura en el proceso de deslaminación bajo modo I y sollicitación estática y dinámica de un material compuesto carbono-epoxi

**A. Argüelles, P. Coronado, A.F. Canteli, J. Viña ..... 177**

Cálculo simplificado de la resistencia in-situ como función de la rigidez entre las capas del laminado

**T.A. Sebaey, P. Maimí, N. Blanco, C.S. Lopes, J. Costa ..... 183**

Evaluación del efecto del postcurado en las propiedades de compuestos laminados por impacto de baja energía

**G.Y. Ledesma, O. Jiménez Arévalo, M.A. Alcántara ..... 185**

## COMPUESTOS DE MATRIZ METÁLICA Y CERÁMICA

Corrosión en ambientes húmedos y salinos de la aleación de magnesio AZ80 con recubrimientos Al-11Si/SiCp efectuados por proyección térmica

**A. Pardo, R. Arrabal, M.C. Merino, M. Mohedano, P. Casajús, E. Matykina, S. Merino ..... 191**

Corrosión en atmósferas húmedas y salinas del material compuesto AZ92/SiCp recubierto por oxidación electrolítica con plasma <b>R. Arrabal, A. Pardo, M.C. Merino, M. Mohedano, P. Casajús, E. Matykina, P. Skeldon, G.T. Thompson, S. Merino.....</b>	<b>197</b>
Procesamiento y caracterización de recubrimientos nanocomposites Ni-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> mediante codeposición asistida por goteo <b>M. Díaz, E. García, J.A. Díez.....</b>	<b>203</b>
Producción y caracterización de una aleación Al-Si7Mg0.3 reforzada con partículas de TiB <sub>2</sub> fabricadas por síntesis autopropagada a alta temperatura <b>P. Egizabal, M. García de Cortázar, M. Merchán .....</b>	<b>205</b>
Estudio de la microestructura y propiedades de una aleación Al-Cu4Mg1 reforzada con 3% de partículas de carburo de titanio (TiC) <b>A. Torregaray, P. Jimbert, T. Guraya, P. Egizabal, M. Merchán .....</b>	<b>211</b>
Influencia del método de fabricación en el comportamiento a corrosión de materiales compuestos AA6061 reforzados con SiCp recubiertas por sol-gel <b>P. Rodrigo, M. Campo, B. Torres, M.D. López .....</b>	<b>213</b>
Soldabilidad láser del material compuesto AA2009/SiC/15 <b>M.D. Escalera, P. Rodrigo .....</b>	<b>219</b>
Extrusión de materiales compuestos de matriz de aluminio con matriz circular y perfiles en L, T y U <b>M. Lieblich, G. González-Doncel, J. Ibáñez, V. Vadillo, R. Fernández, P. Rey, A. Vázquez, G. Castro.....</b>	<b>225</b>
Fabricación de polvos por aleación mecánica de material compuesto de matriz de aluminio AA7075 con refuerzo de TiC nanométrico <b>P. Rey, M. Gonzalez, M. Román, M. Cabeza, G. Pena, P. Merino .....</b>	<b>231</b>
Materiales compuestos metal/diamante para aplicaciones electrónicas fabricados mediante infiltración <b>I.E Monje, J. M. Molina, E. Louis, J. Narciso .....</b>	<b>237</b>
Caracterización de la interfase en materiales compuestos metal/diamante <b>I.E Monje, J. Narciso, E. Louis, J. M. Molina .....</b>	<b>243</b>
Espumas de magnesio para materiales compuestos interpenetrados <b>J. M. Ferri, J. Narciso, E. Louis, J. M. Molina .....</b>	<b>249</b>
Fabricación y caracterización por conductividad térmica de materiales compuestos particulados Mg/Grafito y Mg/SiC <b>J. M. Molina, J. Narciso, E. Louis.....</b>	<b>255</b>
Comportamiento a fatiga de un nanocompuesto Ce-TZP/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <b>A. Mestra, F.G. Marro, Z. de Armas Sancho, M. Anglada .....</b>	<b>261</b>
Thermal conversion of phenolic resin based CFRPs to CC-Composites controlled by an in-situ Dynamic-Mechanic-Thermal Analysis (DMTA) <b>H. Mucha, B. Wielage, H. Deckmann.....</b>	<b>267</b>

Microestructura y propiedades de nanocomposites de oxycarburo sinterizados por diferentes vías

**M.A. Mazo, C. Palencia, A. Nistal, F. Rubio, J. Rubio, J.L. Oteo ..... 273**

## NANOCOMPOSITES

Estudio comparativo de dos métodos de calandrado: control por tiempos y por número de etapas

**A. Jiménez-Suárez, M. Campo, M. Sánchez, A. Ureña, I. Gaztelumendi, N.Markaide ..... 279**

Diferentes técnicas de dispersión de nano-refuerzos de carbono en resinas termoestables

**S.G. Prolongo, B. Gil Melitón, G. del Rosario, M.R. Gude, A. Ureña ..... 285**

Estudio del comportamiento de nanocomposites de matriz epoxi en medios húmedos agresivos

**M.R. Gude, S.G. Prolongo, M. Zuazo, A. Ureña ..... 291**

Nuevos actuadores elatómicos basados en nanocompuestos de silicona-nanopartículas de carbono

**M.A. Lopez Manchado..... 297**

Epoxy nanocomposites of carbon nanotubes and graphene: cure behaviour, DMTA study and thermal conductivity

**M. Martin Gallego, R. Verdejo, M.A. Lopez-Manchado, M. Khayet, M. Essalhi ..... 301**

Evaluación de la técnica de espectroscopía de impedancia como método de estudio microestructural de una resina epoxi reforzada con nanofibras de carbono

**R. Chaos-Morán, A. Ureña, J.M. Kenny ..... 307**

Espumas de grafito isotrópicas como refuerzo de materiales compuestos interpenetrados para aplicaciones térmicas

**R. Prieto, J. Narciso, E. Louis, J.M. Molina ..... 313**

Using nanostructured epoxy matrices modified with an epoxidized styrene-b-butadiene block copolymer for better carbon nanotube dispersion

**L.H. Espósito, J.A. Ramos, G. Kortaberria, I. Mondragon, S. Goyanes ..... 319**

Desarrollo de nuevos nanocompuestos reforzados con sepiolita y fibra de vidrio

**F.C. Basurto, D. García-López, N. Villarreal-Bastardo, J.C. Merino, J.M. Pastor ..... 325**

Hacia el desarrollo de materiales ultra-tenaces a partir de poliuretanos elastoméricos y nanoestructuras de carbono

**B. Fernández-d'Arlas, L. Rueda, I. Mondragon, M. A. Corcuera, A. Eceiza... 331**

Influencia de la incorporación de nanopartículas en la resistencia a la compresión paralela al grano de la madera

**F. A. de Souza Fábio..... 337**

Caracterización mecánica multiescala de nanocomposites de polipropileno con adición de nanoarcillas modificadas	
<b>C. Domínguez, M. Acebes, I. Segura, J. M. Lloris, M. E. Rodríguez .....</b>	<b>339</b>
Study of the microwave radiation with the surface of a nanocomposite material used in a RAS	
<b>L.C. Folgueras, M.C. Rezende.....</b>	<b>345</b>
Polyelectrolytes with nanosized pores on the basis of nitrogen- and oxygen-bearing compounds and some polyamines	
<b>E.E. Ergozhin, T.K. Chalov, T.V. Kovrigina .....</b>	<b>351</b>
Liberación de medicamentos desde nanohíbridos LDHs soportados sobre APL	
<b>S. San Román, M.J. Holgado, V. Rives.....</b>	<b>355</b>

## PROPIEDADES MATERIALES COMPUESTOS

Probabilistic failure of composites considering long-term fatigue-based damage	
<b>M. Chiachio Ruano, J. Chiachio Ruano, G. Rus .....</b>	<b>361</b>
Nuevos métodos de ensayo a flexión para la determinación de propiedades a cortadura en el plano basados en efectos de acoplamiento elástico	
<b>G. Vargas, F. Mujika.....</b>	<b>363</b>
Análisis de las propiedades mecánicas interlaminares de composites de epoxi/fibra de carbono modificados con MWCNT	
<b>J. de Gracia, G. Vargas, J. Ibarretxe, F. Mujika.....</b>	<b>369</b>
Ultrasound inspections on glass fiber/phenolic resin and on carbon fiber/epoxy resin composites during flexural fatigue	
<b>V.G. García, J. Sala, L. Crispí, J.M. Cabrera, A. Istúriz, A. Sàez, M. Millán, C.Comes, D. Trias .....</b>	<b>375</b>
Nuevas aproximaciones para los ensayos de tracción y flexión de laminados multidireccionales	
<b>F. Mujika .....</b>	<b>381</b>
Determinación de $K_{Ic}$ en compuestos de fibra corta a 1 m/s	
<b>A.B. Martínez, D. Arencón, E. Franco-Urquiza, M. Antunes, V. Realinho.....</b>	<b>387</b>
Temperature Modulation in PDSC for monitoring the curing under pressure	
<b>C. Gracia-Fernández, J. Tarrío-Saavedra, J. López-Beceiro, S. Gómez-Barreiro, S. Naya, R. Artiaga.....</b>	<b>393</b>
Determinación del coeficiente de expansión térmica en materiales compuestos utilizando sensores de fibra óptica	
<b>C.E. García González, J.A. Güemes Gordo .....</b>	<b>399</b>
Resistencia a fractura y fatiga de materiales compuestos wc-co: influencia de la microestructura y sensibilidad a la presencia de entallas	
<b>D. Coureaux, A. Góez, A. Mestra, A. Mateo, L. Llanes .....</b>	<b>405</b>



Aplicación de un criterio acoplado de tensión y energía al inicio de una grieta transversal en laminados $[0_m, 90_n]_s$ sometidos a tensión longitudinal	
<b>I.G. García, V. Mantič, A. Blázquez, F. París.....</b>	<b>411</b>
Estudio del modo mixto de fractura interlaminar en composites, mediante una nueva propuesta de ensayo	
<b>A. I. Boyano Murillo, A. Arrese, F. Mujika .....</b>	<b>417</b>
A modified Brazilian test for the generalized-fracture-toughness determination in multimaterial corners. Numerical and experimental results	
<b>D. Vicentini, A. Barroso, J. Justo, V. Mantič, F. París .....</b>	<b>419</b>
Comportamiento tribológico de poli(butilen tereftalato) reforzado con fibra de carbono obtenido mediante Resin Transfer Moulding	
<b>C. Caro, A. Agirregomezkorta, M. Sarrionandia, W. Tato, J. Aurrekoetxea ..</b>	<b>425</b>
Utilización del Polietilén Tereftalato reciclado (PET-r) en el sector del juguete	
<b>R. Navarro, F. Parres, V. Domenech, I. Rico.....</b>	<b>431</b>
Curvatures in laminated composites $[90-0/-0]_T$ due to hygrothermal effects	
<b>M.A. Cantera, J.M. Romera , I. Adarraga , F. Mujika.....</b>	<b>435</b>
Determinación de la resistencia a compresión transversal de composites de fibra larga mediante flexión de tres puntos de laminados $[90_m/0_n]$	
<b>N. Carbajal, G.A. Vargas, A. Arrese, F. Mujika .....</b>	<b>437</b>

## COMPUESTOS DE ORIGEN NATURAL

Influencia del contenido de refuerzo y del uso de un polietileno maleado sobre las propiedades de materiales compuestos obtenidos a partir de residuos plásticos de origen agrario y fibras residuales de celulosa	
<b>C. González-Sánchez, A. Martínez-Aguirre, B. Pérez-García, C. Fonseca-Valero, J. Martínez-Urreaga.....</b>	<b>443</b>
Desarrollo de compuestos naturales híbridos lámina de madera/yute-epoxy	
<b>D. Bengoechea, G. Aretxaga, J. Aurrekoetxea, M. Sarrionandia, A. López-Arraiza.....</b>	<b>449</b>
Nanobiocomposites based on renewable matrices and nanocelluloses	
<b>S. Fernandes, G. Mondragon, I. Algar, A. Arbelaiz, A. Retegi, C. Peña, I.Mondragon, C. Freire, S. Aucejo .....</b>	<b>455</b>
Desarrollo de un compuesto polietileno-fibra de nopal	
<b>O. Jiménez Arévalo, M. Trujillo Barragán, A. Escamilla Martínez .....</b>	<b>457</b>
Composites Naturales. Resistencia al fuego y al impacto de los eco-composites furánicos.	
<b>U. Lopez de Vergara, K. Gondra, J. Ballester, M. Sarrionandia, J.Aurrekoetxea.....</b>	<b>463</b>
Desarrollo y caracterización de nuevos biocomposites termoestables a partir de resinas de aceite de soja y tejidos de fibras naturales	
<b>S. Fita-Bravo, I. Roig-Asensi, N. Soriano-Casinos, C. Sanz-Box .....</b>	<b>469</b>

Obtención y caracterización de materiales compuestos de matriz termoplástica conteniendo residuos biodegradables de base queratínica <b>F. Carrillo, A. Rahhali, X. Colom, X. Cañavate</b> .....	475
Matrices de composites basadas en aceite de soja epoxidado acrilado <b>R. Balart, L. Sanchez-Nacher, O. Fenollar, T. Boronat, D. Bertomeu</b> .....	481
Microencapsulated acrylic composites based on collagen for tissue engineering <b>E. Franco-Marquès, J.A. Méndez, C. Martín, M.A. Pèlach, J. Gironès</b> .....	487
Efecto del grado de fibrilación sobre las propiedades mecánicas de morteros de cemento reforzados con fibras vegetales <b>M. Ardanuy, J. Claramunt, R. Arévalo, J.A. García-Hortal</b> .....	493
Aplicación de la tecnología de plasma a materiales naturales <b>C. Rodríguez-Villanueva, J. Abenojar, A. Queirós Barbosa, L. da Silva, J. C. del Real</b> .....	499
Extracción de nano-refuerzos de celulosa a partir de la biomasa <b>G. Mondragon, A. Arbelaiz, A. Retegi, I. Algar, C. Peña, I. Mondragon, S. Fernandes</b> .....	505
Biocomposites on the basis of complexes of natural and synthetic polymer hydrogels with transitional metals ions as models of biocatalysts <b>G.A. Bektenova, N.S. Chinibayeva</b> .....	511
Composites de refuerzo de yute con matrices de aceite de linaza epoxidado <b>R. Balart, D. Garcia-Sanoguera, O. Fenollar, T. Boronat, E. Fagues</b> .....	517
Nuevos materiales compuestos ecológicos basados en estructuras tipo sandwich derivadas de aceites vegetales epoxidados y núcleos de corcho <b>R. Balart, D. Garcia-Sanoguera, L. Sanchez-Nacher, D. Bertomeu, O. Fenollar</b> .....	523
Características de resinas epoxídicas derivadas de aceite de linaza y soja epoxidados curadas con mezclas eutécticas de anhídrido ftálico y maleico <b>M.D. Samper, L. Sanchez-Nacher, O. Fenollar, T. Boronat, M. Monzó</b> .....	529
Síntesis de nanorefuerzos de celulosa bacterial utilizando cultivos simples <b>I. Algar, S. Fernandes, C. Freire, G. Mondragon, A. Arbelaiz, A. Retegi, C. Peña, I. Mondragon</b> .....	535
Materiales compuestos con refuerzos de fibra de yute en la fabricación de ayudas técnicas para discapacitados <b>D.R. Hernández Ochoa, A.T. Pérez Rodríguez, R.F. Beltrán Reyna</b> .....	539

## SIMULACIÓN

Modelling of behaviour of carbon nanotube-reinforced composites <b>F. Otero, S. Oller, X. Martínez, O. Salomón</b> .....	545
---	-----

Efecto del grosor de lámina en paneles de material compuesto bajo condiciones de impacto a baja velocidad <b>E.V. González, P. Maimí, P.P. Camanho .....</b>	<b>551</b>
Modelización numérica del impacto a baja velocidad sobre vigas sándwich con núcleo metálico de nido de abeja <b>I. Ivañez , C. Santiuste , S. Sánchez-Sáez .....</b>	<b>557</b>
Damage inspection in 3D orthogonal woven composites and plain weave fabrics subjected to both static and impact loads. Testing and simulation <b>R. Muñoz, R. Seltzer, F. Sket, C. González, J. Llorca.....</b>	<b>563</b>
Study of the heating of pre-preg layers subjected to ultrasonic vibrations <b>J. Justo, E. Graciani, F. París, F. Chinesta .....</b>	<b>565</b>
Estudio de los efectos de borde en ensayos de tracción de laminados antisimétricos <b>J.M. Romera, M.A. Cantera, I. Adarraga, F. Mujika.....</b>	<b>571</b>
Mecánica de Daño Discreto para Laminados Compuestos <b>Ever J. Barbero.....</b>	<b>577</b>
Numerical and experimental analysis of the effect of thermal residual stresses on matrix failure under transverse compression <b>E. Correa, F. París, V. Mantič.....</b>	<b>579</b>
An X-FEM implementation to analyze matrix cracking in composite materials <b>C. González , S. Sádaba, R. Muñoz, J. Llorca.....</b>	<b>585</b>
A post-processing methodology to assess delamination onset induced by matrix cracking <b>L. Zubillaga, A. Turon, P. Maimí, J. Costa, S. Mahdi, P. Linde.....</b>	<b>587</b>
Formulación mejorada de un modelo de daño cohesivo para la simulación de la deslaminación a fatiga de alto número de ciclos en compuestos laminados <b>C. Sarrado, A. Turon, J. Costa, P.P. Camanho .....</b>	<b>589</b>
Variable stiffness composite panels: compression and buckling response <b>O. Falcó, N. Gascons, J. Costa, C.S. Lopes .....</b>	<b>591</b>
Modelado de la histerésis en composites reforzados con fibra <b>M. Mateos Heis, L. Gornet, P. Rozycki, P. Cartraud.....</b>	<b>597</b>
Diseño óptimo multiobjetivo para estructuras compuestas multilaminadas <b>C. Morillo, D.S. Lee, S. Oller, G. Bugada .....</b>	<b>599</b>
A new quadrilateral delaminated composite plate element <b>C. Fernández Casanova, J.L. Pérez Aparicio, M. Lázaro Navarro.....</b>	<b>605</b>
Aplicación del método de fuerzas Integrado Dual en laminados composites <b>I. Adarraga, M.A. Cantera, J. M. Romera, F. Mujika.....</b>	<b>613</b>
Inicio y crecimiento de grietas de interfase entre fibra y matriz en un grupo de fibras sometido a cargas transversales <b>L. Távara, V. Mantič, E. Graciani, F. París.....</b>	<b>619</b>

Generación de modelos de elementos finitos parametrizados de probetas con agujero descubierto

**E. Martín, P. Maimí, A. Turon, E.V. González, L. Marín..... 625**

## **AERONÁUTICA Y ESPACIO**

Detección de daño en materiales compuestos mediante fibra óptica

**J. Sierra, A. Güemes..... 631**

Multifunctional layers for safer aircraft composite structures

**A. Iriarte, M. Chapartegui, C. Elizetxea ..... 637**

A non-empirical kinetic model for the prediction of local changes in elastic modules during PETI-330 thermal ageing

**L. Chamontin, X. Colin ..... 643**

Development of a virtual testing tool to design composite grid and lattice structures for aerospace applications

**J. Torres, N. Blanco, E. del Olmo, E. Grande..... 645**

Análisis de postpandeo de un panel rigidizado de material compuesto sometido a carga de presión

**A. Blázquez, J. Reinoso, F. París, J. Cañas ..... 651**

Estudio de la absorción de energía en elementos tubulares sometidos a impacto de baja energía

**S.K. García-Castillo, C. Santiuste, S. Sánchez-Sáez, E. Barbero..... 657**

Optimización de paneles rigidizados de materiales compuestos sometidos a cargas termomecánicas

**L. Marín, D. Trias, G. Rus, P. Badalló, E. Martín ..... 663**

Effects of atmospheric pressure plasma as surface treatment for adhesive bonding of aeronautical epoxy/carbon fibre composite laminates

**Javier Sánchez Serrano, S. Lazcano Ureña, A. Ureña Fernández ..... 669**

Comparación de algoritmos genéticos en rigidizadores de material compuesto sometidos a cargas de compresión

**P. Badalló, D. Trias, L. Marín, J.A. Mayugo ..... 675**

Numerical simulation by VCCT of a compressive stringer-stiffened curved composite panel test

**J. Torrent Collell, J. A. Mayugo, M. Crescenti, J. Torres ..... 681**

Fracture toughness and fractographic analysis of co-bonded joints for composite repairs

**J. Costa, J. Renart, J.A. Mayugo, A. Rodríguez-Bellido, S. Mahdi..... 687**

## **INGENIERÍA CIVIL Y CONSTRUCCIÓN (i)**

Green Composites para la Mejora del Aislamiento Acústico

**J. Alba, R. del Rey, F. Vilaseca, P. Mutje..... 693**

Empleo de polímeros reforzados y reciclados en la fabricación de pantallas acústicas de hormigón

<b>I.A. Carrascal, J.A. Polanco, J.A. Casado, S. Diego, I. Sosa, C. Thomas.....</b>	<b>699</b>
High-performance concrete with addition of rice husk ash and rubber waste	
<b>J.L. Akasaki, A.R.B. Vasconcelos, J. Payá, M.M. Tashima, J.L.P. Melges, C.F. Fioriti.....</b>	<b>705</b>
Límites de la capacidad de refuerzo a flexión con FRP	
<b>E. Díaz Heredia.....</b>	<b>711</b>
Refuerzo de puentes con CFRP y estudio de su influencia sobre la redundancia frente a acciones horizontales	
<b>G. Anitori, S. Jurado, J.L. Chambi, J.R. Casas, M. Ghosn.....</b>	<b>717</b>
Ensayos a flexión de vigas de hormigón armado reforzadas con laminados de fibras de carbono (CFRP)	
<b>L. Gil, J.J. Cruz.....</b>	<b>723</b>
Ecuaciones de diseño a cortante para vigas de hormigón armado reforzadas externamente con láminas de FRP	
<b>A. Alzate, A. Arteaga, A. de Diego, D. Cisneros, R. Perera.....</b>	<b>729</b>
Refurbishing of a Reinforced Concrete Building ETE Beam with CFRP Materials: a case study	
<b>S. Primi, C. Paulotto, M. Areiza Hurtado, J.D. García-Espinel.....</b>	<b>735</b>
Método para el refuerzo a flexión de vigas de hormigón armado con barras de fibra de carbono en configuración NSM pretensadas	
<b>V. Alcaraz Carrillo de Albornoz, A. Luizaga Patiño, V. Alcaraz Álvarez de Perea.....</b>	<b>741</b>
Analysis of reinforced concrete elements strengthened by prestressed FRP laminates through non-linear and evolutive models	
<b>E. Oller, A.R. Marí, J.M. Bairán.....</b>	<b>747</b>
Comportamiento a tracción de elementos de hormigón armado con FRP	
<b>M. Baena, Ll. Torres, A. Turon, I. Vilanova, D. Piedrafita.....</b>	<b>753</b>
Analytical Study of Low-Grade Concrete Beams Strengthened in Flexure with Textile Reinforced Mortar	
<b>P. Larrinaga, J.T. San-José, L. Garmendia, D. García, R. San-Mateos, J. Díez.....</b>	<b>759</b>
Comportamiento a flexión de paneles sándwich conectados transversalmente por sus pieles: con y sin fibra	
<b>F. M. Castro Visos, A. J. Sánchez Rojo, J.F. Monsalve Cano, C. Paulotto.....</b>	<b>765</b>
Proyecto COMPOSPAN. Diseño de puente en materiales compuestos. Definición de prototipo a escala y su ensayo	
<b>A. Chiminelli, M.A. Jiménez, A. Escolán, J.E. Herrero, L. Martín-Tereso, J.P. Gutiérrez, M. Sastre.....</b>	<b>771</b>
Comportamiento a fatiga de hormigones reciclados de aplicación estructural	
<b>C. Thomas, J. Polanco, J. Setién, I. Carrascal.....</b>	<b>777</b>

Estudio del comportamiento de tirantes de hormigón reforzados con material polimérico sometidos a tracción mantenida

**I. Vilanova, Ll. Torres, C. Miàs, C. Barris, D. Piedrafita..... 783**

Eficacia de la acción combinada de camisas de confinamiento de FRP y micro-hormigones expansivos de relleno en el refuerzo de pilares circulares de hormigón armado

**J. P. Gutiérrez, P. Carballosa, D. Revuelta, L. Echevarría ..... 789**

Safety factors in the strengthening to flexure with CFRP of concrete bridges

**J. R. Casas, M. Ghosn, A. Ceci..... 795**

Influencia de la relación tensión-deslizamiento en el comportamiento de la interfase FRP-Hormigón

**J. López, J. Fernández, E. González ..... 801**

Rehabilitation of masonry arches with advanced composite materials

**L. Garmendia, J.T. San-José, P. Larrinaga, D. García, R. San-Mateos, J. Díez..... 807**

Compuestos de lana roca con textil para soluciones constructivas de mejora del ruido de impacto

**R. del Rey, J. A. Fernández, L. Bertó Carbó, M. Blanes ..... 813**

## **PROCESADO Y APLICACIONES INDUSTRIALES**

Metodología de selección de materiales adaptada al diseño de producto

**I. Retolaza, I. Gaztañaga, J. Pujana, I. Llanos, X. Sagartzazu, M. Zamalloa, J.P. Uribe, G. Castillo..... 815**

Materiales híbridos estructurales fibra-metal para aerogeneradores offshore

**X. Meng, S. de Guzmán, M.A. Herreros, I. Diez de Ulzurrun, J.C. Suárez ..... 821**

Tensiones cortantes en bordes axiales de volantes de materiales compuestos

**L. Ripoll, J. L. Pérez Aparicio, P. Maimí ..... 827**

Recipientes a presión de composite, con liner metálico sometidos a presión exterior

**J. Franco, A. Corz..... 833**

Influencia del patrón de perforado en la fabricación por transferencia de resina de FMLs

**I. Ortiz de Mendibil, A. Agirregomezkorta, G. Aretxaga, M.A. Sarrionandia, J. Aurrekoetxea, A. Lopez ..... 839**

Optimización del proceso de moldeo de poliamida in situ

**S. García, C. Elizetxea, L. Palenzuela, U. Morales..... 845**

Mecanizado de alto rendimiento de composites reforzados con fibras naturales

**A. López-Arraiza, I. Ferreres, M. Sarrionandia, J. Aurrekoetxea ..... 851**

Estudio del curado y postcurado de una resina de bismaleimida en la obtención de materiales compuestos

**M<sup>a</sup> A. Rodríguez González, A. García, J. Cabezas, L. Fernández, F. Rubio, J. Rubio, J. L. Oteo, A. H. Tamayo, A. Murciego, R. Rojas..... 857**

Influence of the curing method on the failure of composite adhesive joints <b>D. Vicentini, A. Barroso, V. Mantič, F. París, D. Canales .....</b>	<b>861</b>
Prediction of resin flow advance using viscosity models including fibre bed effect in Liquid Composite Moulding. <b>M. Gascons, N. Blanco, K. Mathys .....</b>	<b>867</b>
Comportamiento a desgaste de recubrimientos Al/SiCp generados mediante proyección térmica de alta velocidad (HVOF) sobre aleación magnesio-zinc (ZE41A) <b>A.J. López, B. Torres, P. Rodrigo, M. Campo, C. Taltavull, J. Rams.....</b>	<b>873</b>
Infusion process monitoring by direct current (DC) sensing <b>I. Harismendy, J. Gayoso, R. Mezzacasa, I. Muñoz, N. Pantelelis .....</b>	<b>879</b>
Obtención y caracterización de materiales compuestos en base a resina de bismaleimida homide 400 y mats de fibras de vidrio <b>R. Rojas, A. Murciego, A.H. Tamayo, F. Rubio, J. Rubio, J.L. Oteo, M.A. Rodríguez, A. García, J. Cabezas, L. Fernández.....</b>	<b>885</b>
<b>INGENIERÍA CIVIL Y CONSTRUCCIÓN (ii)</b>	
Aplicación de redes neuronales para la evaluación de la capacidad de vigas de hormigón reforzadas a cortante con FRP <b>R. Perera, A. Arteaga, A. De Diego.....</b>	<b>887</b>
<b>ÍNDICE ALFABÉTICO DE AUTORES .....</b>	<b>893</b>





## Artful interfaces within biological materials<sup>1</sup>

**J.W.C. Dunlop, R. Weinkamer, P. Fratzl**

Department of Biomaterials, Max Planck Institute of Colloids and Interfaces,  
Science Park Golm, Potsdam, Germany.

### ABSTRACT

Biological materials have a wide range of mechanical properties matching their biological function. This is achieved via complex structural hierarchies, spanning many length scales, arising from the assembly of different sized building blocks during growth. The interfaces between these building blocks can increase resistance to fracture, join materials of different character, make them deform more easily and provide motility. While they represent only a tiny fraction of the overall volume, interfaces are essential for the integrity and function of the overall tissue. Understanding their construction principles, often based on specialized molecular assemblies, may change our current thinking about composite materials.

### 1. INTRODUCTION

Biological materials are usually complex macromolecular assemblies, often surrounding the cells in an organ in the form of an extracellular matrix. Hard biological materials, such as bone, enamel or sea shells contain, beside soft organic material, large fractions of inorganic mineral. Remarkably, they possess mechanical or other physical properties by far superior than their constituents<sup>1,2</sup>. Bone, for example, is a fracture-resistant composite of collagen, a comparatively soft fibrous protein, and brittle calcium phosphate mineral<sup>3</sup>. Since the pioneering work of D'Arcy Thompson<sup>4</sup>, it is known that the shape and internal arrangement of the components largely determine the functionality of biological materials<sup>5</sup>. They grow by the successive assembly of larger and larger elements synthesized and organized by living cells. The resulting structure is generally hierarchical<sup>6</sup>, spanning many length scales. For materials scientists, there is much to be learned from studying how the structural organization of biological materials relates to their extraordinary properties<sup>7-10</sup>.

How the geometric distribution of bonds in a hierarchical structure controls the mechanical behavior is an unsolved problem. Theoretical considerations have shown that introducing a sufficient number of hierarchies in a multi-scale composite material based on stiff and soft components, may increase the toughness and defect-tolerance almost arbitrarily<sup>11</sup>. A hierarchical structure implies that building blocks of different sizes have to be joined to make up a useful material. Nature excels particularly in

---

<sup>1</sup> Article republished with the permission of Elsevier Ltd.2011. The first published in Materials Today, March 2011, Vol.14, No. 3, pp. 70-78.

generating interfaces of various types which govern to a large extent the overall properties of the hierarchically structured biological material.

In this short review, we suggest a classification of internal interfaces in biological materials into four categories according to their mechanical function as highlighted schematically in Fig. 1 and in Table 1:

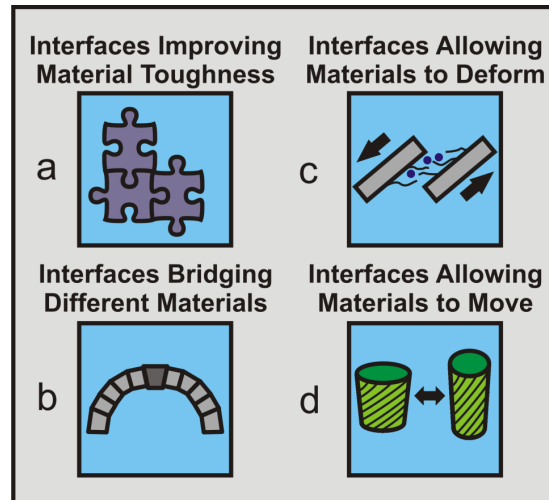
**Table 1: Examples of biological tissues containing internal interfaces following the classification given in the text.**

Interface category	Examples of biological materials containing these interfaces
(a) Fracture resistance	Silica sponge skeleton <sup>12,39-41</sup> , bone <sup>3,32-36</sup> , nacre <sup>13,28-30,38,45-53</sup> , bio-inspired examples <sup>31,54-56</sup> .
(b) Bridging materials properties	Bone-ligament junctions <sup>37</sup> , cartilage-bone junctions <sup>58,59</sup> , bone porosity gradients <sup>63</sup> , osteons in bone <sup>66</sup> , Humboldt squid beak <sup>61,62</sup> , fiber gradients in palm trees <sup>64,65</sup> , mussel byssus <sup>14,75-80</sup> , tissue junctions in teeth <sup>15,67-74,106</sup> .
(c) Deformability	Turtle suture <sup>16</sup> , skull suture <sup>92</sup> , bone <sup>17,90,91</sup> , wood cell wall <sup>84-88</sup> , tesserae in mineralized shark cartilage <sup>94-96</sup> , armor plates of stickleback fish <sup>93</sup> .
(d) Actuation and stress generation	Pine cone <sup>18,102</sup> , wheat awn <sup>19,101</sup> , seed capsules <sup>21</sup> , tension wood <sup>103</sup> , contractile roots <sup>104</sup> .

- Interfaces which improve the fracture resistance of inherently brittle materials, e.g. the protein layers found in the skeleton of *Euplectella*<sup>12</sup> and in nacre<sup>13</sup>.
- Interfaces that act as bridges or joints between materials having a high contrast in materials properties, e.g. the gradient in mechanical properties found along the mussel byssus connecting the soft body of the mussel to a hard rocky substrate<sup>14</sup> or in the dentine-enamel junction in teeth<sup>15</sup>.
- Interfaces that allow materials to deform easily, e.g. the suture of the turtle shell<sup>16</sup> or at smaller length scales, in the non-collagenous protein layers found in bone<sup>17</sup>.
- Interfaces that allow materials to act as actuators upon external stimuli allowing for the development of motion and forces, e.g. the motion of the pine cone<sup>18</sup> or the wheat awn<sup>19</sup> upon changes in humidity.

Of course this list is incomplete and material interfaces in biology can also be discussed beyond this classification scheme. Biological interfaces may also be designed to break in controlled ways, for example allowing the self-sharpening of the sea-urchin tooth<sup>20</sup>, or in the design of the joint in seed pods, which ruptures to allow for explosive seed dispersal upon drying<sup>21</sup>. Temporary interfaces, such as attachment pads in insects<sup>22</sup> or the gecko foot<sup>23</sup>, or external connections mediated by a glue secreted by the organism, like in the attachment of mussels<sup>24</sup> or of ivy<sup>25</sup> to rocky substrates. In the present review, we focus on internal interfaces. The versatility of such interfaces seems to control the properties of biological materials to a greater extent than generally thought. This is particularly significant since the amount of molecules involved in the fabrication of interfaces is a relatively small fraction of the total mass of the bulk material. As a consequence, comparatively “expensive” substances may be used in the design of functional interfaces within composite materials. It is likely that a better understanding

of their governing principles may significantly impact the way we think about composite materials today.



**Fig. 1. Four different examples of how interfacial design can influence the mechanical behavior of biomaterials are addressed: (a) interfaces which improve the fracture resistance of a material by introducing soft interfaces (e.g. nacre), (b) interfaces that act as bridges between materials of highly different mechanical properties (e.g. mussel byssus), (c) interfaces that allow materials to deform plastically (e.g. bone and wood), and (d) interfaces that allow materials to act as actuators of motion/stress (e.g. the scales of the pine cone).**

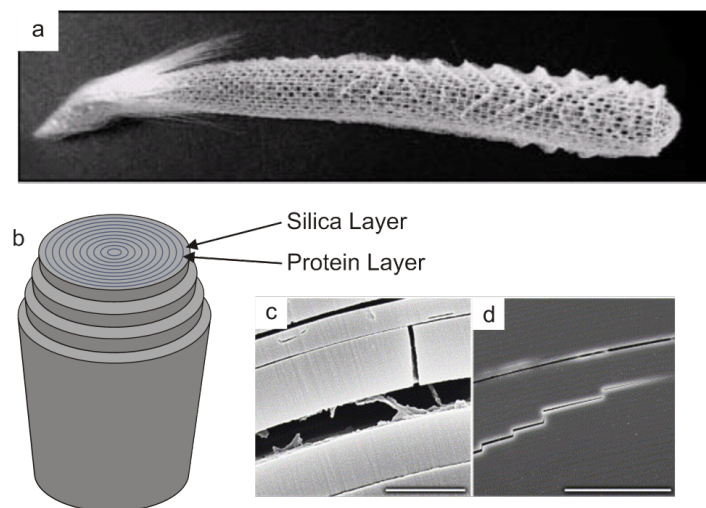
## 2. ENHANCING THE FRACTURE RESISTANCE OF BRITTLE MATERIALS

Hard biological materials are often based on ceramic phases, common examples being silica, calcium phosphate and calcium carbonate<sup>26</sup>. As the ceramic phases are inherently brittle, a specific control of the structure of these phases and their interfaces inside the composite is required to produce a reliable structural material. To do this, Nature uses several strategies, to avoid the formation of cracks by controlling particle size and structure, to facilitate (irreversible) deformation, and to design structures that hinder crack propagation.

The materials can be made tolerant to defects by reducing the dimensions of the hard and brittle phases. If the length scale of mineral particles is kept to a size smaller than the critical Griffith size, small cracks and defects will typically stay below the critical size for crack propagation<sup>27</sup>. In addition it is also now becoming clear that the presence of proteins occluded within the minerals themselves may lead to toughening<sup>28-30</sup>. Incorporated proteins can introduce internal stresses into the mineral which may hinder crack propagation through the interface<sup>30</sup>, much akin to pre-stressed reinforcement in concrete. Crack propagation can be hindered by a large interfacial area within the material which traps or deflects the cracks<sup>31</sup>. Mechanisms of this kind as well as bridging by un-cracked ligaments are clearly seen in the example on crack propagation

in bone<sup>32-34</sup>. Alternating layers of the mineralized fibrils with different orientations<sup>35</sup>, as well as cement lines in compact bone<sup>32</sup> provide a huge reservoir of mechanically active internal interfaces at all scales<sup>36</sup>. While weak interfaces can stop or deflect cracks<sup>31</sup>, it has also been shown that a sufficient variation in elastic modulus can also stop crack propagation even with strong interfaces<sup>37</sup>. Such variations have recently been measured in nacre using nano-dynamic mechanical analysis (DMA)<sup>38</sup>.

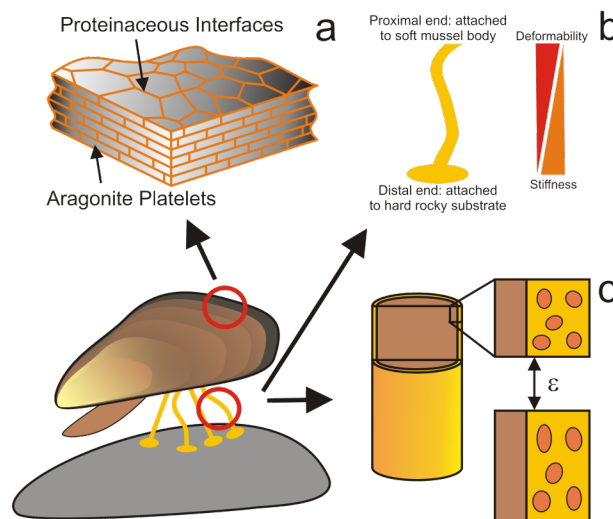
The glass spicules making up the skeleton of the deep sea sponge, *Euplectella*, (Fig. 2a) are natural materials in which the incorporation of soft interfaces greatly improves the fracture resistance of the inherently brittle silica<sup>12,39</sup>. Each spicule is made up of micron thick concentric rings of nanoparticulate silica separated by 5 – 10 nm thick layers of proteinaceous “glue”<sup>39</sup> (Fig. 2b). This soft glue (Fig. 2c) although not yet fully characterized, consists of chitin and collagen like proteins<sup>40,41</sup>, the properties of which are strongly modified by the presence of water<sup>42</sup>. The consequence of a structure of soft and hard multilayers can be seen in (Fig. 2d) in which crack propagation perpendicular to the layers is deflected along the interface<sup>43</sup>. The presence of the protein interfaces leads to an improvement of fracture resistance with respect to the bulk material around 2.5 times, which is remarkable keeping in mind the small quantities of protein present (< 1 %)<sup>44</sup>.



**Fig. 2. (a) The glass spicules which make up the skeleton of the deep sea sponge *Euplectella* sp. are examples of a system in which the interfaces play an important role in improving the fracture resistance of the brittle silica (from<sup>12</sup> Reprinted with permission from AAAS). (b) A sketch of the cross section of one of the spicules, illustrating the concentric layers of silica separated by thin protein layers. (c) SEM image of a fracture within a layer showing the presence of soft interfacial proteins (scale bar 500 nm). (d) A macroscopic SEM micrograph of the fracture path showing crack deflection due to the soft layers (scale bar 50 μm). (c) & (d) Reprinted from<sup>39</sup> with permission.**

A similar principle of interfacial design for improving fracture resistance of brittle materials can also be found in the well studied system of nacre (Fig. 3a)<sup>45-51</sup>. Nacre is an

assembly of  $\sim 500$  nm thick calcium carbonate tablets  $5 - 15$   $\mu\text{m}$  in diameter, glued together by nanometer thick layers of soft protein<sup>28-30</sup> in a brick and mortar arrangement. Like with the glass sponge and bone, crack propagation is hindered and deflected at the soft protein interfaces. In addition to crack deflection there are a variety of other mechanisms at work in the interface, which are thought to improve overall fracture resistance. The platelets do not have completely smooth surfaces, they are partially in contact with each other through mineral bridges<sup>52</sup> and nano-asperities<sup>53</sup>, which could allow for some stress transfer between platelets. Fracture of the asperities could also lead to more energy dissipation and therefore improved toughness<sup>48</sup>. Scanning electron microscopy (SEM) and atomic force microscopy (AFM) measurements indicate that the protein layer consists of highly folded protein chains, which upon deformation unfold giving rise to energy dissipation and improved toughness<sup>43</sup>.

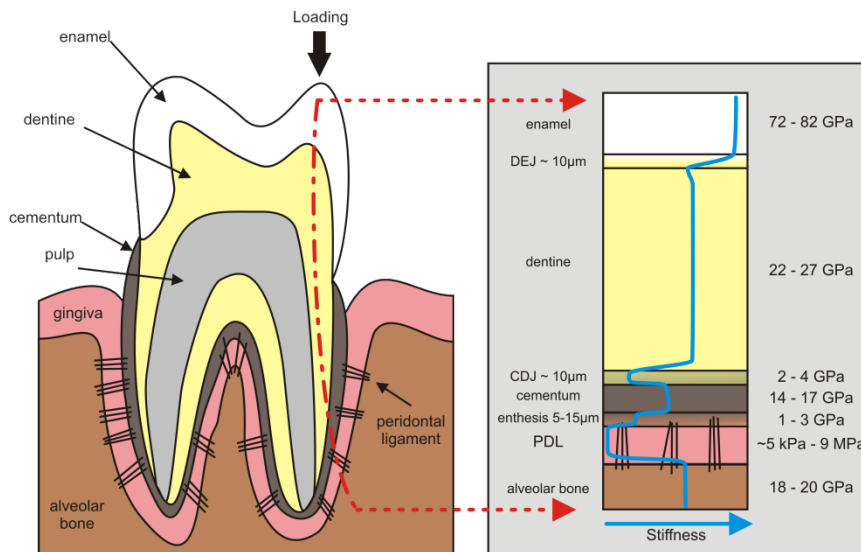


**Fig. 3.** The mussel has several examples of different materials whose performance is improved through interfacial control. (a) The shell is made of tablets of calcium carbonate in a brick-and-mortar arrangement, glued together by a thin protein layer (figure based on Ref.<sup>46</sup>). (b) The mussel attaches itself to rocky substrates via a collection of byssus threads. The byssal thread has a gradient in mechanical properties, being soft and flexible close to the mussel body and stiffer close to the rock surface (figure based on Ref.<sup>14</sup>). (c) In some species the byssus is coated by a stiff abrasion resistant coating. This coating is a composite of micron sized granules stiffened by a higher amount of cross-linking with the surrounding matrix. The structure of the interface allows the coating to co-deform to large strains with the underlying material (figure based on Ref.<sup>80</sup>).

This concept of introducing soft interfaces into brittle materials has inspired a variety of artificial ceramic-based composites<sup>54-56</sup>. Thin layers of graphite, for example, can greatly improve the fracture resistance of silicon carbide<sup>31</sup> and layers of polymethyl methacrylate (PMMA) can do the same with alumina<sup>56</sup>.

### 3. BRIDGING MATERIALS PROPERTIES

Joining materials of widely different properties is a frequent requirement in load-bearing tissues and organs. A typical example is the insertion of ligaments into bone<sup>57</sup> or the interface between comparatively soft cartilage and bone in the joints<sup>58,59</sup>. An abrupt change in material properties results in stress and strain incompatibilities and may give rise to contact failure when the structure is loaded. One design strategy to mitigate these incompatibilities is to gradually change materials properties across the interface<sup>60</sup>. Such a gradient can be achieved by different means: in the beak of the Humboldt squid, for example, this is realized by a gradual change in water content<sup>61,62</sup> giving rise to stiffness gradients between the hard cutting surface and the softer underlying tissue. Another example is the gradual change in porosity between trabecular and cortical bone<sup>63</sup> or in the variation of cell diameter and cell wall thickness in the fibrous tissue of the Mexican Fanpalm (*Washingtonia Robusta*)<sup>64,65</sup>. A gradual change in fiber orientation was found to modulate the mechanical properties in the osteonal tissue surrounding blood vessels in compact bone<sup>66</sup>. A different strategy is fiber anchoring. This typically happens for the insertion of tendons and ligaments into bone<sup>57</sup>, where fibers are anchored within the stiff bony substrate material. With this “blending” of two materials, a clear distinction of where one material ends and the new one starts gets lost.



**Fig. 4.** Left, schematic cross-section of a human tooth indicating the major tissues and the interfaces between them (figure based on Ref.<sup>68</sup>). Right, a sketch (not to scale) of the stiffness variation passing through the different tissues (red line in left image) using the same color coding. In addition the interfaces between the tissues are sketched with the approximate widths of the layers indicated: the dentine enamel junction (DEJ), the cementum-dentine junction (CDJ), and the enthesis attaching periodontal ligaments (PDL) to the cementum. (figure based on Ref.<sup>106</sup>, using data also from Ref.<sup>107</sup>).

Multiple examples of both types of strategies, grading and fiber anchoring, can be found within a single organ, such as the tooth<sup>67</sup>. The huge loads produced by chewing (up to 1 kN in humans<sup>68</sup>) have to be taken up by a hard and wear resistance coating (enamel), and transmitted through the tooth body, mainly consisting of dentin, to the alveolar bone in which the tooth is fixated. Several internal interfaces join the relevant tissues: a periodontal ligament (PDL) holds the tooth within its bone cavity and is anchored into the bone on one side and into the tooth cementum on the other<sup>69</sup> (Fig. 4). Further interfaces are the dentin-cementum junction and the dentin-enamel junction (DEJ)<sup>15,70,71</sup>. A main parameter in controlling the stiffness is the amount of mineral incorporated in the materials ranging from more than 95 % of the volume in enamel to roughly 50 % in dentin, but also collagen fiber orientation, particle size and other factors contribute<sup>15,68,72</sup>. The change in stiffness from the hard enamel to the softer dentin goes through a small minimum at the DEJ re-echoing ideas for crack stopping presented in the previous section. Indeed, the DEJ appears to be softer than both enamel and dentin, which contributes to arresting cracks less than 10  $\mu\text{m}$  beyond the (optical) interface between these two tissues<sup>15,70,73</sup>. The presence of the soft periodontal ligament between tooth and bone allows for a small relative movement between tooth and bone. Despite the high loads appearing at this interface, the PDL is solidly anchored into both bone and cementum by 1 – 2  $\mu\text{m}$  deep inserts. For both interfaces the stiffness is graded due to structural (ligament orientation) and chemical changes<sup>74</sup>.

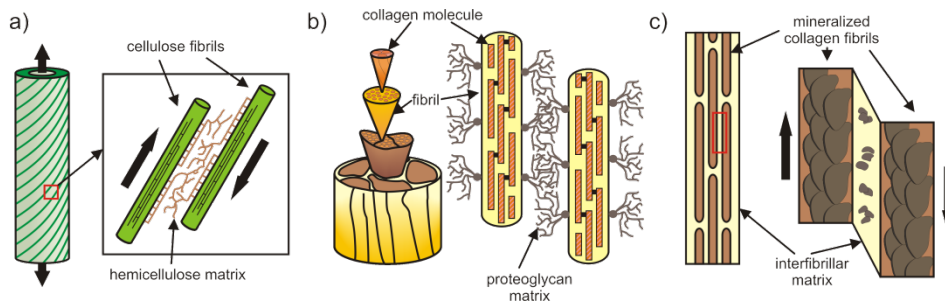
A completely different example is the attachment of the mussel (Fig. 3) to a rocky substrate via byssal threads glued to the surface by adhesive plaques<sup>75</sup>. The byssal thread itself has a gradient in mechanical properties along its length (Fig. 3b). The stiffness increases by almost a factor of 50 from the soft and flexible proximal region of the byssus up to 900 MPa at the stiffer distal portion of the byssus close to the rock surface<sup>76</sup>. Likewise there is a gradient in deformability of the byssus with the proximal region having around twice the extensibility of the distal region<sup>76</sup>. This gradient in mechanical properties is mediated by composition gradients in collagen-containing proteins<sup>14,77</sup>. In some species (such as *Mytilus galloprovincialis* found in the turbulent inter tidal zone) the byssus is also coated by a stiffer abrasion resistant coating<sup>78,79</sup>. This coating is a composite of micron sized granules stiffened by a higher amount of iron-mediated cross-linking than the surrounding protein matrix<sup>80</sup> (Fig. 3c).

#### 4. DEFORMABILITY THROUGH SOFT INTERFACES

A widespread design principle of biological materials is to build a composite material<sup>81</sup> consisting of stiff, often fibrous, reinforcements embedded in a soft deformable matrix. On deformation, the reinforcement carries the load and provides stiffness to the material. As stiff materials are often brittle, the reinforcement must be protected against large deformations, which is the task of thin and soft interface layers. These flow plastically before the fracture strain in the reinforcements is reached. The result is a stiff material, which can undergo large irreversible deformations<sup>82</sup>. The bonding by the interface makes frequent use of a large number of comparatively weak bonds, based on electrostatic forces or hydrogen bonds, for example. Under load, these “sacrificial bonds”<sup>13,17</sup> can break, but are then reformed in a different arrangement, thereby dissipating energy during the slippage of the reinforcements. This results in an

irreversible (plastic) deformation which depends on the spatial arrangement of the bonds<sup>83</sup>.

Figure 5 shows three different systems – wood cell wall, tendon and bone – in which the same principle of such a “Velcro-like<sup>84</sup>” interface is acting, albeit based on a quite different biochemistry. In wood the stiff cellulose fibrils run helically within the cell wall (Fig. 5a). When stretched uniaxially, the tilt of the fibrils adjusts itself towards the loading direction. For such a reorientation, the cellulose fibrils have to slide against each other. This is made possible by the hydrogel-like matrix of hemicellulose between the fibrils, where a breaking and reforming of hydrogen bonds probably occurs during the flow of the hemicellulose matrix<sup>84-88</sup> (Fig. 5a). The surfaces of collagen fibrils within a tendon are covered in proteoglycans, which are branched molecules negatively charged under physiological conditions, allowing for plastic flow of the matrix<sup>89</sup> (Fig. 5b). Plastic flow in the matrix has also been demonstrated in bone<sup>90</sup>: less than half of the externally applied deformation is experienced on the scale of the mineralized fibril (Fig. 5c), and roughly only a sixth at the level of the nanometer-sized mineral particles<sup>90</sup>. The interfibrillar glue layer is probably composed of negatively charged polyelectrolytes and reinforced by mineral particles. Measurement of an activation enthalpy of about 1 eV within a typical volume of 1 nm<sup>3</sup> indicates that the electrostatic bonding is mediated by divalent calcium ions<sup>91</sup>.

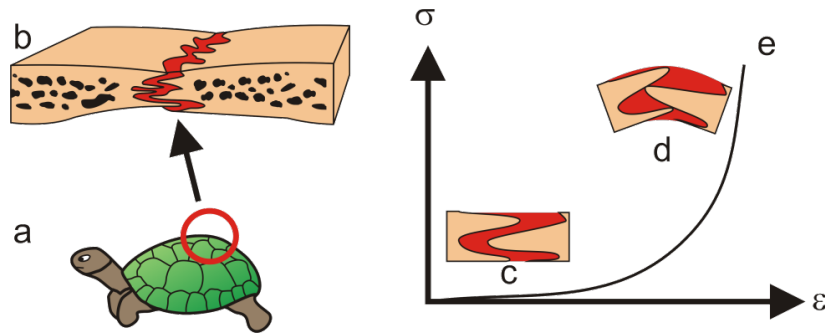


**Fig. 5. Interfaces providing plastic or viscoelastic deformation between (a) cellulose fibrils in the wood cell wall (figure based on Ref. <sup>84</sup>), (b) collagen fibrils in the tendon (figure based on Ref. <sup>89</sup>), and (c) mineralized collagen fibrils in bone (figure based on Ref. <sup>90</sup>).**

A very different example is the complex bony sutures found in the ribs making up the shell of the turtle<sup>16</sup> (Fig. 6). The suture of the red slider turtle is highly convoluted and consists of interdigitating fingers of bone separated by a soft collagenous interface (Fig. 6b). The soft interface permits small deformations under bending and confers flexibility of the shell (Fig. 6c); however upon larger deformations the fingers interlock (Fig. 6d) giving rise to a marked stiffening of the interface as schematized in Fig. 6e. Other examples of similar interlocking structures include the bony sutures found in skulls<sup>92</sup>, the bony armor-plates of the three-spine stickleback<sup>93</sup> that provide a flexible protective system, and the interlocking mineralized tesserae found in sharks and rays<sup>94-96</sup>. How the free space between interlocking elements provides flexibility and hinders crack propagation has also been demonstrated by materials engineered by “prefragmentation”<sup>97,98</sup>. Structures can be made by specially shaped bricks which



geometrically interlock such that the failure of an individual brick does not propagate into the rest of the structure<sup>99</sup>.



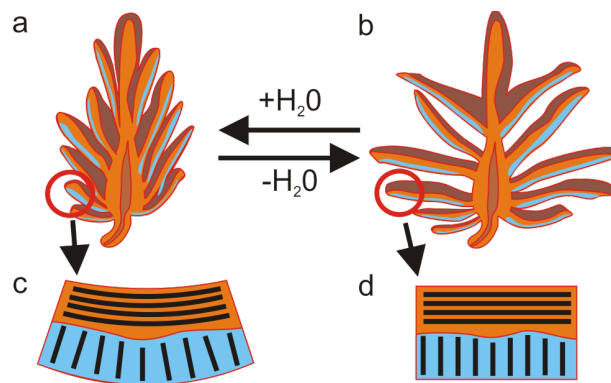
**Fig. 6.** (a) The shell of the red slider turtle is made up of (b) modified ribs which are linked together by a suture consisting of interdigitating protrusions of bone separated by a soft collagenous layer. For small amounts of bending (c), deformation is concentrated in the soft layer, however upon large deformations (d) the interdigitations of bone interlock resulting in a significant stiffening of the composite, as illustrated by a schematic stress-strain curve (e). (figure based on Ref. <sup>16</sup>)

## 5. INTERFACES TO DEVELOP FORCES AND MOTION

Many plant organs move or develop stresses upon changes in humidity in contrast to the fast movements of the well-known Venus fly trap<sup>100</sup> which requires active chemical energy to be provided by the organism<sup>86</sup>. Plant organs that move upon hydration include the wheat awn<sup>19,101</sup>, the pine cone<sup>18,102</sup>, the seed capsules of Acanthaceae<sup>21</sup> and examples of stress generating organs include tension wood<sup>103</sup> and contractile root systems<sup>104</sup>. The governing principal behind all of these hygroscopic actuators is that they consist of at least two types of tissues which can contract or expand with differing amounts upon hydration or drying<sup>9,105</sup>. Possibilities are that two materials with different swelling properties constrain each other over a tight interface like in a bimetallic strip. An alternative is to make use of external geometric constraints to control the direction of swelling of a tissue.

Two examples from actuating plants, where swelling of different tissues is mediated by the architecture of the stiff cellulose fibrils, are the pine cone and the wheat awn. The hygroscopic component of the cell walls is the hemicellulose matrix responsible for the plastic deformation of wood encountered in the previous section (Fig. 5a). The pine cone (Fig. 7) is a well-known natural actuator in which the dead tissue that makes up the scales moves upon changes in humidity allowing the seeds inside the pine cone to be released<sup>18</sup>. Each scale consists of two types of tissues, one consisting of cells in which the cellulose microfibrils are aligned along the length of the scale and the other in which they are perpendicular<sup>102</sup>. Upon drying the interfacial matrix between the fibers shrinks on the lower half of the scales (Figs. 7c and d). The presence of the fibers leads to anisotropic contraction which is hindered by the stiffer surrounding tissue, thus leading

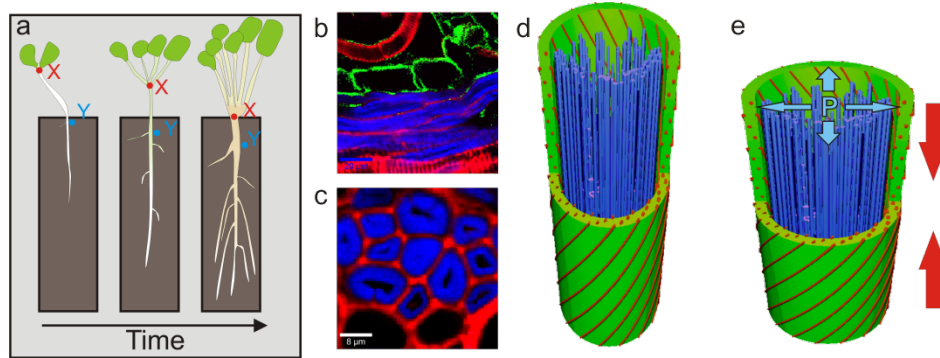
to a bending of the scales (Figs. 7a and b). A similar principle to the bilayer is observed in wheat awns; the “antenna-like” structures attached to the wheat grain<sup>19,101</sup>. A cross-section through the awn again reveals two tissue types with different cellulose organization. One with cellulose fibrils aligned along the awn, thus constrained to swell anisotropically, and the other with more randomly oriented cellulose fibrils, which swells more isotropically. This allows the awns to open and close in a “swimming movement”, thus propelling the seed along the ground.



**Fig. 7. A sketch of actuation of scales in a pine cone upon (a) drying and (b) wetting. Each scale can be viewed as a bilayer structure (c,d) in which the swelling/shrinking direction in each layer is constrained by the orientation of the stiff cellulose microfibrils. The bottom layer (blue) upon shrinking will contract along the length of the scale however, the stiff upper layer will not contract, thus causing the pine cone to open. (after <sup>18</sup> and <sup>86</sup>)**

Another example of geometric constraints on a swelling tissue is found in the red clover. This has a contractile root system that enables it to actively pull the foliage buds into the ground as the plant grows<sup>104</sup>. It is thought that this contractile process helps protect underground organs from external environmental changes as well as facilitate vegetative spreading of the root system. The active root contraction that occurs during the early stages of growth is schematized in Fig. 8a. Note that during growth both points X and Y move downwards and that the relative distance between them decreases indicating a shortening of the root itself. A specialized tissue (the G-layer), is thought to be responsible for contraction. The microstructure of the G-layer containing tissue is highlighted in Figs. 8b and 8c in Raman images taken of longitudinal and transverse cross-sections. In this tissue the lignified plant cell wall (marked red in Figs. 8b and c) is filled with thick hygroscopic layers of parallel fibred cellulose (blue in the Raman image). A schematized version of the model of the G-layer filled cell is given in Fig. 8d. It is postulated that the interfaces between the cellulose fibrils absorb water upon hydration, and swell. However, the stiff fibrils constrain swelling in an outward direction and the G-layer then pushes out against the cell wall. As the cell wall is reinforced with spirally wound cellulose microfibrils this outward swelling is converted into a contraction of the entire cell, thus pulling the tissue into the ground. A similar mechanism was also recently hypothesized to be responsible for the development of

tensile stresses in the tension wood of poplar, allowing the branch to counteract increasing gravitational loads due to growth<sup>103</sup>.



**Fig. 8. (a)** A sketch of the early stages of growth of *Trifolium pratense* (red clover). As the root develops with time it actively pulls the plant into the ground (see motion of points X and Y with time) through active contraction of the root system (see relative displacement between X and Y). Raman images of (b) longitudinal and (c) transverse cross-sections of the root highlight the presence of the specialized contractile tissues pectin (green), cellulose (blue), and lignin (red). (d, e) A sketch of how contraction works: parallel fibred cellulose layers push against the cell wall which then contracts, pulling the plant into the ground. Permission to reprint the Raman images was kindly granted by Nicole Schreiber and Burgi Gierlinger.

## 6. OUTLOOK

Nature has evolved many different principles for constructing interfaces with diverse properties. Just subdividing a brittle material into thin layers (or bricks) by thinner soft layers (usually organic) can dramatically improve the fracture resistance, as in glass sponge skeletons, for example. A similar strategy but with a different geometric arrangement of the interfaces will allow the material to deform much more by shearing of the soft inter-layers. This principle operates in tendon, bone and the wood cell wall. Strong interfaces can be designed by inter-digitation of the surrounding material, by fibers crossing from one side to the other and, most interestingly, by the use of special “amphiphilic” molecules. These molecules strongly bind one end to the material surface and use the other end to form a thin matrix layer between two material pieces. Nature seems to have evolved highly specialized molecules for this task which may serve as inspiration for new types of composite materials, where the matrix surrounding hard particles or platelets is the minority component. Investing a greater research effort into better understanding the very elaborate and specialized molecules making up this matrix could be particularly rewarding. This matrix often takes only a minute fraction of the total volume of the material and yet seems to control many of the material properties. The small volume fraction makes this research challenging, but has great potential to inspire new synthetic materials.

### ACKNOWLEDGEMENTS

The authors are grateful to numerous collaborators and colleagues. In particular we would like to thank Ingo Burgert, Himadri Gupta, Oskar Paris, Paul Zaslansky, Wolfgang Wagermaier, Mason Dean, Matt Harrington, Rivka Elbaum for detailed and deep discussions. We thank Nicole Schreiber and Burgi Gierlinger for kindly giving us permission to use the Raman images of *Trifolium Pratense*. P.F. is grateful for support by the Alexander von Humboldt Foundation and the Max Planck Society in the framework of the Max Planck Research Award.

### REFERENCES

1. VINCENT, J. F. V. (1990). *Structural Biomaterials*, revised edition. Princeton University Press Princeton.
2. MEYERS, M. A., ET AL., *Prog Mat Sci* (2008) 53, p. 1.
3. CURREY, J. D., *BONES* (2002). *Structure and mechanics*, Princeton University Press Princeton,
4. THOMPSON, A. W. (1992) *On Growth and Form - the complete revised edition*, [unaltered republication of Cambridge University Press, (1942)], Dover Publications
5. WAINWRIGHT, S. A., BIGGS, W.D., CURREY, J.D., GOSLINE, J.M. (1982) *Mechanical Design in Organisms*, Princeton University Press.
6. FRATZL, P., AND WEINKAMER, R. (2007) *Prog Mat Sci* 52, p. 1263.
7. AIZENBERG, J., AND FRATZL, P. (2009) *Adv Mater* 21, p. 387.
8. FRATZL, P., J ROY (2007) *Soc Int* 4, p. 637.
9. FRATZL, P., AND BARTH, F. G. (2009) *Nature* 462, p. 442.
10. BUEHLER, M. J. (2010) *Nano Today* 5, p. 379.
11. GAO, H. J. (2006) *Int J Fract* 138, p. 101.
12. AIZENBERG, J., ET AL. (2005) *Science* 309, p. 275.
13. SMITH, B. L., ET AL. (1999) *Nature* 399, p. 761.
14. HARRINGTON, M. J., AND WAITE, J. H. (2009) *Adv Mater* 21, p. 440.
15. ZASLANSKY, P., ET AL. (2006) *J Struct Biol* 153, p. 188.
16. KRAUSS, S., ET AL. (2009) *Adv Mater* 21, p. 407.
17. FANTNER, G. E., ET AL. (2005) *Nat Mater* 4, p. 612.
18. DAWSON, C., ET AL (1997) *Nature* 390, p. 668.
19. ELBAUM, R., ET AL. (2007) *Science* 316, p. 884.
20. MA, Y., ET AL. (2009) *PNAS* 106, p. 6048.
21. WITZTUM, A., AND SCHULGASSER, K. (1995) *J Theor Biol* 176, p. 531.
22. GORB, S. N. (2008) *Philos Trans Roy Soc A* 366, p. 1557.
23. HUBER, G., ET AL. (2005) *PNAS* 102, p. 16293.
24. LIN, Q., ET AL. (2007) *PNAS* 104, p. 3782.
25. Melzer, B., et al. (2010) *J Roy Soc Int* 7, p. 1383.
26. LOWENSTAM, H. A., AND WEINER, S. (1989) *On Biomineralization*, Oxford University Press Oxford.
27. GAO, H. J., ET AL. (2003) *PNAS* 100, p. 5597.
28. POKROY, B., ET AL. (2006) *J Struct Biol* 153, p. 145.
29. POKROY, B., ET AL. (2004) *Nat Mater* 3, p. 900.
30. POKROY, B., ET AL. (2009) *Adv Func Mater* 19, p. 1054.
31. CLEGG, W. J., ET AL. (1990) *Nature* 347, p. 455.
32. KOESTER, K. J., ET AL. (2008) *Nat Mater* 7, p. 672.

33. LAUNEY, M. E., *ET AL.* (2010) *Annu Rev Mater Res* 40, p. 25.
34. NALLA, R. K., *ET AL.* (2003) *Nat Mater* 2, p. 164.
35. PETERLIK, H., *ET AL.* (2005) *Nat Mater* 5, p. 52.
36. FRATZL, P. (2008) *Nat Mater* 7, 610.
37. FRATZL, P., *ET AL.* (2007) *Adv Mater* 19, p. p. 2657.
38. MOSHE-DREZNER, H., *ET AL.* (2010) *Adv Func Mater* 20, p. 2723.
39. WEAVER, J. C., *ET AL.* (2007) *J Struct Biol* 158, p. 93.
40. EHRLICH, H., *ET AL.* (2008) *J Nanomater.*
41. MUELLER, W. E. G., *ET AL.* (2010) *ChemBioChem* 11, p. 1077.
42. JOHNSON, M., *ET AL.* (2010) *Acta Biomater* 6, p. 2181.
43. WOESZ, A., *ET AL.* (2006) *J Mater Res* 21, p. 2068.
44. MISEREZ, A., *ET AL.* (2008) *Adv Func Mater* 18, p. 1241.
45. ESPINOSA, H. D., *ET AL.* (2009) *Prog Mat Sci* 54, p. 1059.
46. MAYER, G., (2005) *Science* 310, p. 1144.
47. JACKSON, A. P., *ET AL.* (1988) *Proc Roy Soc B* 234, p. 415.
48. MEYERS, M. A., *ET AL.* (2008) *J Mech Behav Biomed Mater* 1, p. 76.
49. MENIG, R., *ET AL.* (2000) *Acta Mater* 48, p. 2383.
50. NUDELMAN, F., *ET AL.* (2006) *J Struct Biol* 153, p. 176.
51. NUDELMAN, F., *ET AL.* (2008) *J Struct Biol* 162, p. 290.
52. SONG, F., *ET AL.* (2003) *Biomaterials* 24, p. 3623.
53. WANG, R. Z., *ET AL.* (2001) *J Mater Res* 16, p. 2485.
54. SELLINGER, A., *ET AL.* (1998) *Nature* 394, p. 256.
55. TANG, Z., *ET AL.* (2003) *Nat Mater* 2, p. 413.
56. MUNCH, E., *ET AL.* (2008) *Science* 322, p. 1516.
57. BENJAMIN, M., *ET AL.* (2002) *Comp Biochem Phys A* 133, p. 931.
58. GUPTA, H. S., *ET AL.* (2005) *J Struct Biol* 149, p. 138.
59. WANG, F. Y., *ET AL.* (2009) *J Struct Biol* 168, p. 359.
60. SURESH, S. (2001) *Science* 292, p. 2447.
61. MISEREZ, A., *ET AL.* (2008) *Science* 319, p. 1816.
62. BROOMELL, C. C., *ET AL.* (2007) *J Roy Soc Int* 4, p. 19.
63. MARTIN, R. B. (1984) *Crit Rev Biomed Eng* 10, p. 179.
64. RÜGGERBERG, M., *ET AL.* (2009) *New Phytol* 182, p. 443.
65. RÜGGERBERG, M., *ET AL.* (2008) *Proc Roy Soc B* 275, p. 2221.
66. WAGERMAIER, W., *ET AL.* (2006) *Biointerphases* 1, p. 1.
67. WEINER, S., *ET AL.* (2006) *Biointerphases* 1, p. 12.
68. LAWN, B. R., *ET AL.* (2010) *Annu Rev Mater Res* 40, p. 55.
69. HO, S. P., *ET AL.* (2009) *Acta Biomater* 5, p. 707.
70. ZASLANSKY, P., *ET AL.* (2006) *Adv Func Mater* 16, p. 1925.
71. WANG, R. Z., AND WEINER, S. (1998) *J Biomech* 31, p. 135.
72. TESCH, W., *ET AL.* (2001) *Calcif Tiss Int* 69, p. 147.
73. IMBENI, V., *ET AL.* (2005) *Nat Mater* 4, p. 229.
74. HO, S. P., *ET AL.* (2010) *Biomaterials* 31, p. 6635.
75. HWANG, D. S., *ET AL.* (2010) *J Biol Chem* 285, p. 25850.
76. BELL, E. C., AND GOSLINE, J. M., (1996) *J Expt Biol* 199, p. 1005.
77. HARRINGTON, M. J., AND WAITE, J. H. (2007) *J Expt Biol* 210, p. 4307.
78. HOLTEN-ANDERSEN, N., *ET AL.* (2007) *Nat Mater* 6, p. 669.
79. PONTIN, M. G., *ET AL.* (2007) *PNAS* 104, p. 13559.
80. HARRINGTON, M. J. *ET AL.* (2010) *Science* 328, p. 216.

81. DUNLOP, J. W. C., AND FRATZL, P. (2010) *Annu Rev Mater Res* 40, p. 1.
82. JAGER, I., AND FRATZL, P. (2000) *Biophys J* 79, p. 1737.
83. HARTMANN, M. A., AND FRATZL, P. (2009) *Nano Lett* 9, p. 3603.
84. KECKES, J., *ET AL.* (2003) *Nat Mater* 2, p. 810.
85. BURGERT, I., *ET AL.* (2007) *Planta* 226, p. 981.
86. BURGERT, I., AND FRATZL, P. (2009) *Philos T Roy Soc A* 367, p. 1541.
87. BURGERT, I., *ET AL.* (2004) *Trees-Struct Funct* 18, p. 480.
88. BURGERT, I., AND JUNGNIKL, K. (2004) *J Plant Growth Regul* 23, p. 76.
89. PUXKANDL, R., *ET AL.* (2002) *Philos T Roy Soc B* 357, p. 191.
90. GUPTA, H. S., *ET AL.* (2006) *PNAS* 103, p. 17741.
91. GUPTA, H. S., *ET AL.* (2007) *J Roy Soc Int* 4, p. 277.
92. RAFFERTY, K. L., *ET AL.* (2003) *J Morphol* 257, p. 33.
93. SONG, J. H., *ET AL.* (2010) *J Struct Biol* 171, p. 318.
94. DEAN, M. N., AND SUMMERS, A. P. (2006) *Zoology* 109, p. 164.
95. DEAN, M. N., *ET AL.* (2009) *J Anat* 215, p. 227.
96. LUI, X., *ET AL.* (2010) *Mat Sci Eng C* 30, p. 1077.
97. DYSKIN, A. V., *ET AL.* (2001) *Adv Eng Mater* 3, p. 885.
98. ESTRIN, Y., *ET AL.* (2003) *Philos Mag Lett* 83, p. 351.
99. DYSKIN, A. V., *ET AL.* (2005) *Acta Astronaut* 57, p. 10.
100. FORTERRE, Y., *ET AL.* (2005) *Nature* 433, p. 421.
101. ELBAUM, R., *ET AL.*, (2008) *J Struct Biol* 164, p. 101.
102. REYSSAT, E., AND MAHADEVAN, L. (2009), *J Roy Soc Int* 6, p. 951.
103. GOSWAMI, L., *ET AL.* (2008) *Plant J* 56, p. 531.
104. SCHREIBER, N., *ET AL.* (2010) *Plant J* 61, p. 854.
105. FRATZL, P., *ET AL.* (2008) *Faraday Discuss* 139, p. 275
106. HO, S. P., *ET AL.* (2007) *Biomaterials* 28, p. 5238.
107. BALOOCH, G., *ET AL.* (2004) *J Biomech* 37, p. 1223.

## **Influencia de la relación de mixticidad y de los procedimientos de ensayo sobre la tasa de relajación de energía en laminados carbono epoxi**

**V. Mollón, J. Viña,**

Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica, Universidad de Oviedo, Campus Universitario de Gijón, España.

**A. Argüelles, J. Bonhomme, I. Viña**

Departamento de Construcción e Ingeniería de Fabricación, Universidad de Oviedo, Campus Universitario de Gijón, España.

### **RESUMEN**

El presente trabajo estudia el comportamiento a fractura bajo modos I, II y diferentes modos mixtos I/II para un laminado de resina epoxi y fibra de carbono AS4/3501-6. Los ensayos en modo mixto fueron llevados a cabo siguiendo dos procedimientos diferentes: MMB (Mixed Mode Bending) y ADCB (Asymmetric Double Cantilever Beam). Las probetas ADCB, en las cuales el plano de la grieta está fuera del plano medio, son simples y útiles ensayos donde se produce modo mixto en el frente de la grieta. Los ensayos ADCB aún no han sido elevados a norma internacional, así los cálculos han sido desarrollados utilizando el método de los elementos finitos (MEF) y formulaciones analíticas desarrolladas en trabajos previos. El MEF ha sido utilizado para analizar los modos I, II y mixto I/II y comparar los resultados analíticos y numéricos. Se ha encontrado una buena relación entre los ensayos ADCB y MMB. Por otra parte, se ha observado que la energía crítica  $G_c$  aumenta conforme se incrementa la relación de mixticidad  $G_{II}/G_c$ . Finalmente, los resultados experimentales y numéricos mostraron un buen ajuste puesto que las diferencias obtenidas por ambos caminos fueron generalmente inferiores al 10%.

### **1. INTRODUCCIÓN**

La deslaminación es el modo de fallo más frecuentemente encontrado en laminados compuestos debido a la naturaleza laminada de esta clase de materiales. La deslaminación es un proceso complejo donde suelen coexistir más de un modo de fallo dando lugar a mecanismos de modo mixto. Existen en la literatura varios métodos experimentales con objeto de determinar la tenacidad a fractura en modo mixto para compuestos laminados. El procedimiento más ampliamente empleado es el método MMB (Mixed Mode Bending) (Crews et al. 1988, Reeder et al. 1990, 1992 and ASTM D 6671-06). Este método de ensayo permite la aplicación de diferentes porcentajes de modo I/ modo II en el frente de la grieta.

Por otra parte, el ensayo ADCB es una alternativa interesante al ensayo MMB. Esta configuración de ensayo es similar al ensayo DCB (Double Cantilever Beam). Sin embargo en las probetas ADCB el plano de la grieta no está situado en el plano medio.

Debido a esta configuración asimétrica se produce un estado de carga en modo mixto en el frente de la grieta. Esta configuración de ensayo es mucho más sencilla que la MMB. Mangalgiri et al. (1986) fueron los primeros en aplicar el ensayo ADCB. Otros estudios han sido encontrados en las referencias Williams 1998, Yoneyama et al. 2006, Charalambides et al. 1992 y Hashemi et al. 1991.

En este trabajo, los procedimientos de ensayo MMB y ADCB han sido comparados para laminados de carbono epoxi. Por otro lado, ambos procedimientos experimentales han sido analizados con modelos de elementos finitos con objeto de comparar los resultados numéricos y experimentales.

En la literatura existen varios métodos para calcular la tasa de relajación de energía  $G$  a partir del método de elementos finitos: el VCCT (Virtual Crack Closure Technique), el TSM (Two Step Method), el CZM (Cohesive Zone Model), etc. (Wimmer et al. 2006, Krueger (2004) y Rybicki et al 1977). En este trabajo se ha empleado el método TSM.

## 2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

### 2.1. Materiales y probetas

El material empleado en este estudio fue un laminado de 32 capas de preimpregnado de carbono y epoxi conocido como Hexply AS4/3501-6 RC37 AW190. Las propiedades de este laminado se muestran en la Tabla 1.

Propiedad del material	Valor (MPa)
$E_{11}$ (módulo elástico longitudinal)	131000
$E_{22}$ (módulo elástico transversal)	8900
$G_{12}$ (módulo elástico a cortadura)	5090
$\sigma_{11}$ (resistencia a tracción longitudinal)	1954
$\sigma_{22}$ (resistencia a tracción transversal)	24
$\sigma_s$ (resistencia a cortadura)	79.3

**Tabla 1. Propiedades del material AS4/3501-6 RC37 AW.**

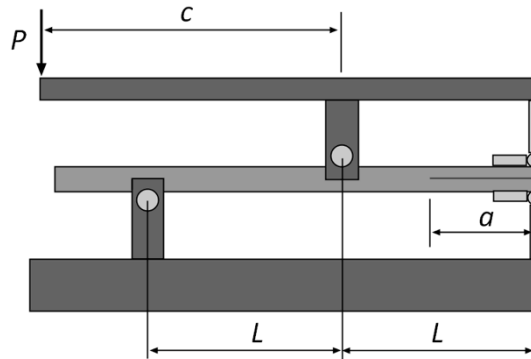
Las dimensiones de la probeta fueron de 150×25×6 mm para ambos ensayos.

### 2.2. Procedimientos de ensayo

La norma ASTM D6671-06 ha sido seguida en la realización de los ensayos en modo mixto. Este procedimiento permite el cálculo de  $G_c$ ,  $G_{Ic}$  y  $G_{IIc}$  para diferentes relaciones entre los modos I y II. La Figura 1 muestra la configuración MMB. La carga se aplica a la probeta a través de unas bisagras adheridas al final de ésta, la cual contiene un inserto no adhesivo y por medio de un cilindro en el centro de la probeta con objeto de generar una configuración de flexión en tres puntos.

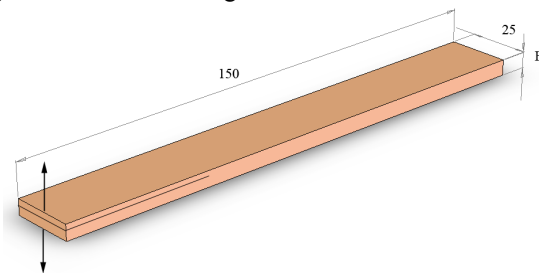
La longitud de la grieta inicial (inserto) de las probetas MMB ( $a$ ) se fijó en 25 mm. La longitud del brazo ( $c$ ) (ver figura 1) se tomó como 58 mm y 47 mm con objeto de conseguir dos relaciones de mixticidad diferentes ( $G_{II}/G$ ) de 31 y 43%, respectivamente.



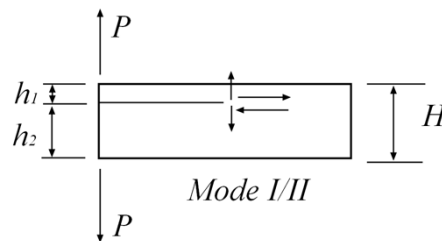


**Fig. 1. Ensayo MMB.**

El ensayo ADCB es una alternativa interesante al ensayo MMB (Figura 2). Esta configuración de ensayo es similar a los ensayos DCB (Double Cantilever Beam). Sin embargo, en las probetas ADCB el plano de la grieta está fuera del semiplano del laminado. Así, un estado de carga de modo mixto se crea en el frente de la grieta (Figura 3). En esta configuración de ensayo, la posición de la grieta controla la relación entre los modos I y II en el frente de la grieta.



**Fig. 2. Ensayo ADCB.**



**Fig. 3. Ensayo ADCB.**

Los procedimientos analíticos desarrollados en la norma ASTM D5528-01 que permiten el cálculo de  $G$  en los ensayos DCB para el modo I puro han sido adaptados para las probetas ADCB.

Algunas expresiones analíticas han sido desarrolladas en la literatura para calcular  $G$ ,  $G_I$  y  $G_{II}$  (Díaz et al. 2007). Mangalgiri et al. (1986) fueron los pioneros en aplicar el ensayo ADCB para estudiar el modo mixto de fractura. Otros estudios basados en probetas

ADCB pueden encontrarse en las siguientes referencias: Ducept et al. (1999), Bennati et al. (2009), Mollón et al. (2010 y 2010).

La configuración del laminado fue 6/d/26. Esto quiere decir que el plano de la grieta se encuentra situado entre la sexta y la séptima capa. Esta configuración induce una relación de mixticidad ( $G_{II}/G$ ) del 34% en el frente de la grieta comparable a la relación de mixticidad del 31% del ensayo MMB. Con motivo de estudiar la evolución de  $G$  como función de  $G_{II}/G$ , los modos puros I y II han sido también ensayados utilizando las probetas DCB (Double Cantilever Beam) y ENF (End Notch Flexure) de acuerdo con la norma ASTM D5528-01 y el Protocolo ESIS (Protocol for Interlaminar Fracture Testing N°2. Mode II, Mayo 1992).

### 3. PROCEDIMIENTO NUMÉRICO

El análisis por elementos finitos ha sido utilizado para comparar los resultados experimentales y numéricos. Los análisis se han llevado a cabo utilizando el método TSM.

En el método TSM, la grieta se ha modelizado utilizando pares de nodos coincidentes. Las fuerzas en el frente de la grieta fueron calculadas en un primer paso cuando el desplazamiento alcanza un valor crítico. El desplazamiento impuesto en la muestra se mantiene y los nodos en el frente de grieta se liberan en el paso segundo (figuras 3 y 4). Los desplazamientos se calculan en este segundo paso. Este procedimiento puede describirse analíticamente como sigue:

$$G_I = \frac{1}{2B\Delta a} \sum_{i=1}^n F_{yli} (v_{li} - v_{li'}) \quad (1)$$

$$G_{II} = \frac{1}{2B\Delta a} \sum_{i=1}^n F_{xli} (u_{li} - u_{li'}) \quad (2)$$

donde:

- $F_{xli}, F_{yli}$ : fuerzas en el frente de grieta (nodos 1-1')
- $F_{xli} = -F_{xli'}, F_{yli} = -F_{yli'}$
- $u_{li}, u_{li'}, v_{li}, v_{li'}$ : desplazamientos horizontales y verticales de los nodos liberados 1-1'.
- $B$ : ancho de la probeta
- $\Delta a$ : incremento de la longitud de la grieta
- $n$ : número de nodos a lo largo de la punta de la grieta (para modelos 3D)

El sufijo  $i$  se tiene en cuenta para aumentar a un sistema 3D, donde  $n$  nodos se colocan a lo largo del frente de la grieta. Los modelos 2D de los ensayos MMB y ADCB han sido desarrollados utilizando en el programa de cálculo por elementos finitos ANSYS. Los desplazamientos obtenidos en los ensayos experimentales fueron implementados en los modelos de elementos finitos para llevar a efecto el análisis numérico.

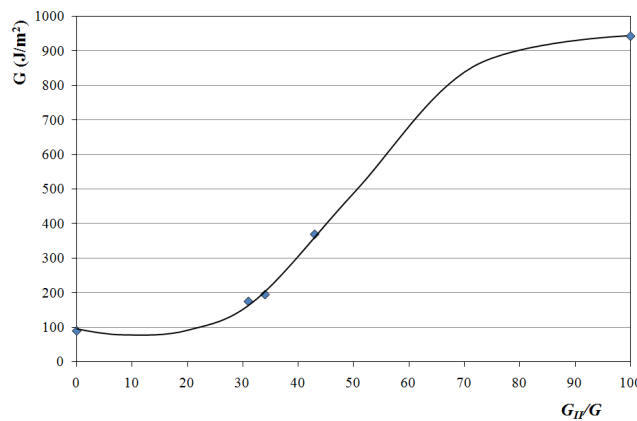
### 4. RESULTADOS

En la Tabla 2 se puede apreciar que existe un buen ajuste entre los resultados numéricos y experimentales, lo que se puede comprobar con un error que se encuentra siempre por

debajo del 10%. La Figura 4 muestra un gráfico de  $G$  versus la relación de mixticidad  $G_{II}/G$ .

Método	$G_{II}/G$	Experimental			MEF			Error
		$G_I$	$G_{II}$	$G$	$G_I$	$G_{II}$	$G$	
DCB	0	90.6	0	90.6	95.0	0	95.0	-5%
MMB	31	120.3	54.3	174.6	117.4	52.6	170.0	3%
ADCB	34	135.9	70.0	205.9	128.2	66.3	194.5	6%
MMB	43	210.2	159.1	369.3	188.9	152.6	341.5	8%
ENF	100	0	943.4	943.4	0	951.5	951.5	-1%

**Tabla 2. Resultados experimentales y numéricos.**



**Fig. 4.  $G$  como función de la relación de mixticidad.**

En esta figura se puede observar que los resultados de los ensayos ADCB y MMB para las relaciones de mixticidad del 31 y 34% presentan una buena correlación, además ambos valores están cercanos a la curva de ajuste al igual que el correspondiente al ensayo MMB con una relación del 43%. Por otra parte, tal como ha sido observado por Greenhalgh et al. (2007), la tasa de relajación de energía total  $G$  aumenta conforme el cociente  $G_{II}/G$  aumenta.

## 5. CONCLUSIONES

En el presente trabajo se ha obtenido un buen ajuste entre los resultados experimentales y numéricos puesto que las diferencias entre los resultados han sido inferiores al 10%. El modelado con elementos finitos se mostró como una técnica útil para estudiar los mecanismos de fractura analizados. Se ha observado una buena correlación entre los resultados obtenidos con probetas MMB y ADCB, de manera que los resultados se han ajustado a la curva  $G$  versus  $G_{II}/G$ . Finalmente, al igual que otros autores, se ha demostrado que  $G$  aumenta al aumentar  $G_{II}/G$ .

## AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer al Ministerio de Ciencia e Innovación el apoyo económico recibido a través del proyecto MAT2010-14943.

**REFERENCIAS**

- ASTM D6671-06. Mixed mode I-mode II interlaminar fracture for unidirectional fibre reinforced polymer matrix composites, ASTM International.
- BENNATI, S., COLLELUORI, M., CORIGLIANO, D. y VALVO, P.S. (2009). An enhanced beam-theory model of the asymmetric double cantilever beam (ADCB) test for composite laminates. *Composites Science and Technology*, 69, pp. 1735-45.
- CHARALAMBIDES, M., KINLOCH, A.J., WANG, Y. y WILLIAMS, J.G. (1992). On the analysis of mixed mode failure. *Int. Journal of Fracture*, 54(3), pp. 269-91.
- CREWS, J.H. y REEDER, J.R. (1988). A mixed-mode bending apparatus for delamination testing. NASA TM 100662, Langley Research Center.
- DIAZ, A., CARON, J.F. y EHRLACHER, A. (2007). Analytical determination of the modes I, II and III energy release rates in a delaminated laminate and validation of a delamination criterion. *Composites Structures* 78(3), pp. 424-32.
- DUCEPT, F., GAMBY, D. y DAVIES, P. (1999). A mixed mode failure criterion derived from tests on symmetric and asymmetric specimens. *Composites Science and Technology* 69, pp.1735-45.
- GREENHALGH, E.S., ROGERS, C., ROBINSON, P. (2007) Fractographic observations of delamination growth mechanism *en Proceedings of the 16<sup>th</sup> International Conference on Composite Materials, Kyoto, Japón*.
- HASHEMI, S., KINLOCH, A.J., WILLIAMS, G. (1991) Mixed-mode fracture in fibre-polymer composite laminates *en Composite Materials: fatigue and fracture, ASTM STP 1110, vol. 3*. Philadelphia, American Society for Testing and Materials, pp. 143-68.
- KRUEGER, R. (2004). Virtual crack closure technique: history, approach and applications. *Applied Mechanics Review* 57, pp. 109-43.
- MANGALGIRI, P.D., JOHNSON, W.S., EVERETT, R.A. (1986). Effect of adherent thickness and mixed mode loading on debond growth in adhesively bonded composite joints, NASA-TM-88992.
- MOLLON, V., BONHOMME, J., VIÑA, J., ARGÜELLES, A. (2010) Mixed mode fracture toughness: an empirical formulation for  $G_I/G_{II}$  determination in asymmetric DCB specimens. *Engineering Structures* 32, pp.3699-3703.
- MOLLON, V., BONHOMME, J., VIÑA, J., ARGÜELLES, A. (2010) Theoretical and experimental analysis of carbon epoxy asymmetric DCB specimens to characterize mixed mode fracture toughness. *Polymer Testing* 29, pp.766-770.
- REEDER, J.R., CREWS, J.H. (1990). The mixed-mode bending method for delamination testing. *AIAA Journal* 28(7), pp. 1270-76.
- REEDER, J.R., CREWS, J.H. (1992). Redesign of the mixed-mode bending delamination test to reduce nonlinear effects. *Journal of Composites Technology and Research* 14(1), pp. 12-19.
- RYBICKI, E.F., KANNINEN, M.F. (1977). A finite element calculation of stress intensity factors by a modified crack closure integral. *Eng. Fract. Mech.* 9, pp. 931-938.
- WILLIAMS, J.G. (1998). On the calculation of energy release rates for cracked laminates. *International Journal of Fracture* 36 (2), pp. 101-19.
- WIMMER, G., SCHUECKER, C. y PETTERMANN, H.E. (2006), Numerical simulation of delamination onset and growth in laminate composites. Austrian Aeronautics Research, Vienna University of Technology.
- YONEYAMA, S., MORIMOTO, Y. y TAKASHI, M. (2006). Automatic evaluation of mixed-mode stress intensity factors utilizing digital image correlation. *Strain Journal* 42 (1) pp. 21-29.

## **Evaluación de daños y defectos en materiales compuestos mediante tomografía de rayos X**

**F. Ivan Sket, J. Molina-Aldareguia, R. Seltzer, S. Hernández, A. Enfedaque, C.D. Gonzalez, J. Llorca**

Instituto IMDEA Materiales, Madrid, España

### **RESUMEN**

Los polímeros reforzados con fibras (FRP) son hoy en día ampliamente utilizados en muchas aplicaciones estructurales donde se requiere ahorro de peso sin disminuir el rendimiento y la fiabilidad. Se utilizan normalmente en forma de láminas obtenidas por apilamiento de láminas de compuesto (ya sea con refuerzo de fibra unidireccional o tejido) con diferentes orientaciones de la fibra para optimizar las propiedades de laminado en función de las condiciones de carga. La evaluación de daños se realiza normalmente por métodos destructivos (microscopía convencional) que requieren grandes tiempos de preparación de muestras o por las técnicas convencionales no destructivas (ultrasonido, termografía infrarroja, la radiografía de rayos X) que no proporcionan información completa en tres dimensiones de la muestra. La tomografía computarizada de rayos X (CTX) combina varias ventajas de las técnicas más tradicionales para estudiar los daños en materiales compuestos, es decir, la resolución por debajo del nivel del micrómetro, la generación de imágenes 3D, la penetración profunda en el material sin necesidad de la destrucción de la muestra y preparación simple de la muestra. CTX también permite una caracterización en 3D de microestructuras heterogéneas y daños en la escala del micrómetro, incluidos los daños en entre las láminas y en ellas. Por otra parte se pueden medir volúmenes suficientemente grandes pudiéndose obtener importante información cuantitativa. En este trabajo se presentan varios estudios sobre materiales compuestos en el que CTX se ha aplicado con éxito para evaluar los daños y defectos internos. Algunos ejemplos son: la evaluación de daños de laminados híbridos y no híbridos sometidos a ensayos de impacto a baja velocidad a diferentes energías (30J a 245J); propagación de grietas en compuestos de fibra de carbono y fibra de vidrio con matriz de epoxi sometidos a ensayos de flexión de tres puntos; efecto de la temperatura y la presión sobre la distribución espacial de poros en laminados unidireccionales de fibra de carbono fabricados por moldeo por compresión. En algunas mediciones de CTX se utilizó líquidos penetrantes como un agente de contraste para revelar las grietas y facilitar la segmentación del daño. Se extrajo información cuantitativa y cualitativa de las mediciones por tomografía.



## **Estudio de las tensiones principales en el frente de grieta y su influencia en los mecanismos del fallo por deslaminación en materiales compuestos CFRP**

**V. Mollón,**

Departamento de Ciencia de Materiales e Ingeniería Metalúrgica, Universidad de Oviedo, España.

**J. Bonhomme,**

Departamento de Construcción e Ingeniería de Fabricación, Universidad de Oviedo, España.

**J. Viña,**

Departamento de Ciencia de Materiales e Ingeniería Metalúrgica, Universidad de Oviedo, España.

**A. Argüelles**

Departamento de Construcción e Ingeniería de Fabricación, Universidad de Oviedo, España.

### **RESUMEN**

En esta publicación se ha analizado y descrito la morfología de la fractura asociada a diferentes estados tensionales en el frente de la grieta del laminado unidireccional de matriz epoxi reforzado con fibra de carbono AS4/8552 y se ha relacionado con la tasa de relajación de energía crítica asociada a dicha fractura.

Para ello se ha llevado a cabo un análisis por MEF del estado tensional en el frente de la grieta con el objeto de ayudar en la comprensión de los mecanismos de fallo por deslaminación en los diferentes modos de carga, I, II y mixto I/II, confrontándose este análisis con un estudio experimental para la obtención de la tenacidad a la fractura por deslaminación en los modos puros I y II y en modo mixto I/II (relación  $G_I/G = 68\%$ ,  $G_{II}/G = 32\%$ ), y con un exhaustivo análisis fractográfico de las superficies de fractura.

Se ha demostrado que la dirección de las tensiones principales en el frente de la grieta tiene una gran influencia en la orientación de las microgrietas y en su posterior coalescencia. Este análisis ha permitido describir el modo de fallo y explicar el origen físico de la deslaminación y la morfología de la fractura asociada.

### **1. INTRODUCCIÓN**

La deslaminación o fractura interlaminar (separación de dos láminas adyacentes en materiales compuestos laminados) está considerada como uno de los modos de fallo más críticos de los materiales compuestos de matriz epoxi reforzados con fibra de carbono. En los últimos años, se ha hecho un esfuerzo considerable para conocer y

entender la naturaleza física de este mecanismo de fallo, aunque todavía no ha dado los frutos esperados.

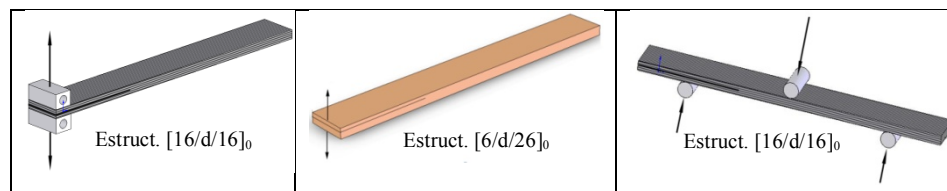
Entender el estado tensional en el frente de la grieta ayuda a comprender mejor los mecanismos de fractura que actúan en los diferentes modos de carga y a explicar la morfología de la fractura asociada a los mismos, siendo su análisis necesario en la predicción del fallo de los componentes.

En este artículo se analizan por el método de los elementos finitos, las tensiones principales en el frente de la grieta para los diferentes modos de carga y se relacionaron con la formación, orientación y coalescencia de microgrietas en la matriz.

## 2. MATERIALES Y ENSAYOS EXPERIMENTALES

El material utilizado en este trabajo fue un laminado unidireccional de 6 mm de espesor de matriz epoxídica y refuerzo de fibra de carbono denominado Hexcell AS4/8552.

Los ensayos llevados a cabo fueron: Ensayo DCB (Double Cantilever Beam) para el modo I puro, ENF (End Notch Flexure) para el modo II puro y ADCB (Asymmetric Double Cantilever Beam) para el modo mixto I/II. Las configuraciones de los diferentes ensayos y de las probetas se muestran en la Figura 1.



**Fig. 1. a) Modo I (configuración DCB), b) Modo II (configuración ENF), c) modo mixto I/II (configuración ADCB).**

Se ensayaron 5 probetas para cada configuración utilizando una máquina de ensayo MTS 810 con una célula de carga de 5 kN de capacidad máxima y una velocidad de desplazamiento constante de 0,5 mm/min.

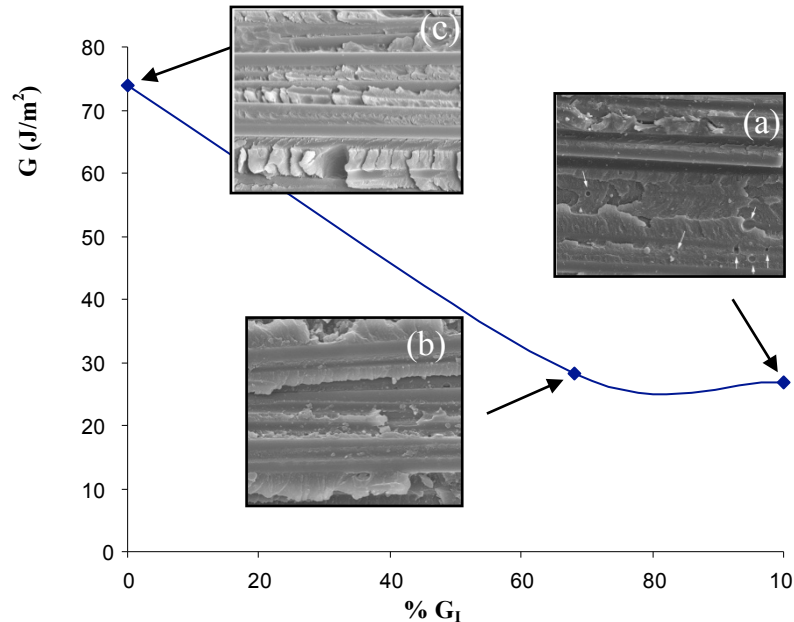
## 3. RESULTADOS EXPERIMENTALES

En la tabla 1 se presentan los valores obtenidos de tenacidad a fractura o tasa de relajación de energía crítica total liberada obtenida en los ensayos para los diferentes modos de carga referenciados.

Modos de carga	$G_C$ (J/m <sup>2</sup> )
I puro (100 % $G_I$ )	$268,0 \pm 28,1$
Mixto (68% $G_I$ , 32% $G_{II}$ )	$281,9 \pm 40,1$
II puro (100 % $G_{II}$ )	$738,0 \pm 103,8$

**Tabla 1. Tasa de relajación de energía crítica,  $G_C$ , para diferentes modos de carga. Material AS4/8552.**





**Fig. 2. Tenacidad a la fractura y morfología de la fractura frente al porcentaje de modo I. Material AS4/8552.**

En todas las superficies de fractura analizadas y en las distintas condiciones de carga se observan los huecos dejados por las fibras al separarse de la matriz en el proceso de crecimiento de la deslaminación. Esto parece indicar que la fractura se inicia a partir de grietas generadas en la intercara fibra/matriz, coalesciendo posteriormente a través de la matriz entre fibras.

Bajo condiciones de carga en modo I puro, la tenacidad está controlada por procesos de fractura cohesiva o clivaje de la matriz y puentes de fibra. La imagen 2(a) muestra, de manera generalizada, una microfluencia plástica (Purslow 1986) de la matriz en el entorno de las fibras con apariencia de líneas inclinadas respecto al eje de la fibra. Estas líneas se conocen como river markings (Smith et al. 1987) o corrugated roof structure (Corleto et al. 1989) y su confluencia indica la dirección de propagación de la grieta.

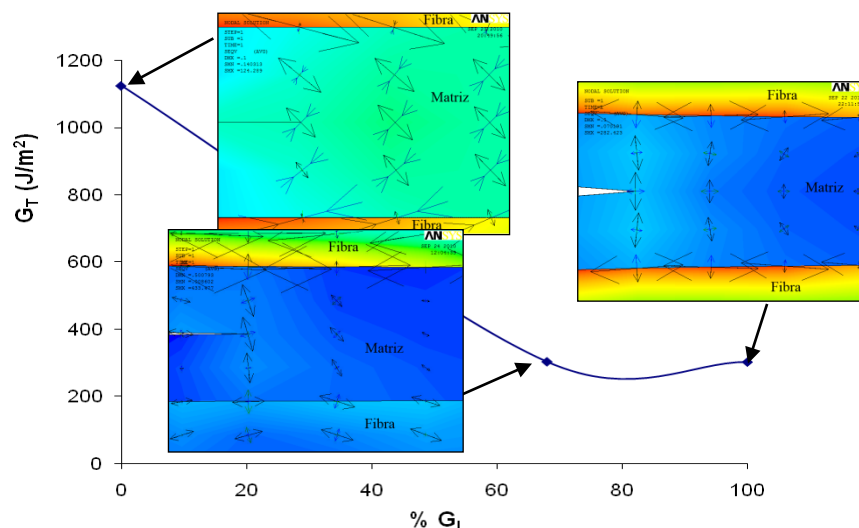
Así mismo la imagen 2(a) tomada en zona próxima al inserto, muestra una tipología plana de la fractura que denota un mecanismo de rotura frágil, con poca deformación de la matriz en los instantes iniciales de la fractura. Esto se refleja en el relativamente bajo valor de la tasa de relajación de energía crítica,  $G_c$  obtenido. En la figura 2(c) predomina la textura rizada, denominada “hackle marking”, característica de la fractura interlaminar en modo II debida a esfuerzos de cortadura, que se caracteriza por la formación de crestas (cusps). Morris estudió la inclinación de las plaquetas características de esta estructura rizada (Morris 1979). La figura 2(b) muestra también la predominancia de un mecanismo de fractura cohesiva o clivaje de la matriz, y la presencia de las características “river markings” del modo I puro de carga. Su presencia

en el modo mixto I/II, cabe esperarse, dada la mayor contribución del modo I a la  $G$  total, ( $G_I/G$  del 68%) respecto al modo II. También se observa la presencia de “hackle markings” en algunas zonas de las superficies de fractura.

#### 4. MODELIZADO DE TENSIONES MEDIANTE EL MÉTODO DE ELEMENTOS FINITOS

Se ha realizado un análisis por elementos finitos del estado tensional en la punta de la grieta al objeto de estudiar su influencia en la formación y crecimiento de las microgrietas y en los valores de tenacidad a la fractura. Para ello se ha realizado un modelo sencillo de elementos finitos en el que se representan las fibras y la matriz.

En la figura 3 se puede apreciar como varía la tenacidad a fractura y la dirección de las tensiones principales en el frente de la grieta en función de la relación de modo mixto.



**Fig. 3. Tasa de relajación de energía crítica y dirección de las tensiones principales frente al porcentaje de modo I.**

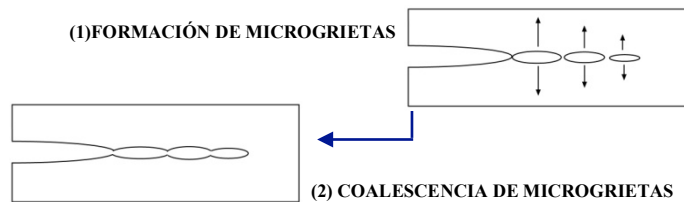
Bajo condiciones de carga en modo I puro, el plano de las microgrietas es prácticamente coincidente con el plano de deslaminación, ya que las tensiones principales actúan perpendiculares a dicho plano (véase figura 3). Por tanto, los frentes de grieta localizados se superponen y coalescen, dando lugar a las características “river markings”. Como se observa en la figura 4, la superficie de fractura así generada es relativamente pequeña y plana y por tanto la tenacidad a la fractura será baja.

#### 5. ANÁLISIS FRACTOGRÁFICO

Las superficies de fractura de las muestras del material ensayado se examinaron en un microscopio electrónico de barrido marca Jeol al objeto de obtener información sobre

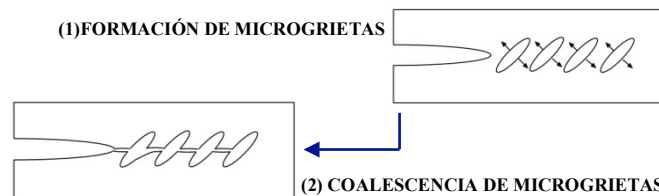
las causas del fallo y sobre el origen y propagación de grietas, relacionando la morfología de la fractura con el modo de fallo operante.

En la figura 2 se muestra la variación de la tenacidad a la deslaminación y la morfología de la fractura asociada en función del porcentaje modo I de carga.



**Fig. 4. Modo I puro. Formación y coalescencia de microgrietas.**

A medida que se va incrementando la componente de carga en modo II, es decir cuando se introducen tensiones de cortadura, las tensiones principales giran formando un determinado ángulo con el plano de avance de la deslaminación, hasta alcanzar un máximo de  $45^\circ$  bajo condiciones de carga en modo II puro (Fleck 1991, Bonhomme et al. 2009) (véase figura 3). Como consecuencia de este giro, las microgrietas se reorientan, formándose perpendiculares a la nueva dirección de dichas tensiones. Su coalescencia conducirá a la formación de crestas (Greenhalgh 2008), (morfología asociada al modo II). Como se muestra en la figura 5, macrocópicamente estas crestas (cusps o hackle markings) incrementan la rugosidad superficial.



**Fig. 5. Modo II puro. Formación y coalescencia de microgrietas.**

El ángulo al cual las crestas se orientan en relación al plano de fractura está relacionado con el porcentaje de modo II de carga, es decir con la relación de modo mixto ( $G_I/G_{II}$ ). Para la relación de modo mixto 2/1 ensayada (68 % modo I y 32% modo II), empieza a observarse la inclinación de las crestas y por tanto el cambio de mecanismo.

## 6. CONCLUSIONES

Se ha desarrollado y validado mediante análisis fractográfico un modelo de comportamiento de fractura basado en el cambio de orientación de las microgrietas que se forman perpendiculares a la dirección de las tensiones principales, de tal manera que:

- **Modo I:** Las tensiones principales actúan perpendicularmente al plano de deslaminación. Las microgrietas se forman en la dirección del plano de deslaminación. La superficie de fractura generada es pequeña y la tenacidad a fractura baja.

- **Modo II:** Las tensiones principales forman un ángulo de  $45^\circ$  con el plano de deslaminación. Por tanto, las microgrietas se forman también a  $45^\circ$  con el plano de grieta. La superficie de fractura generada es mayor y la tenacidad a fractura aumenta.
- **Modo mixto I/II:** la orientación de las microgrietas está condicionada por el porcentaje de modo II de carga

En resumen, se puede decir que cuando la componente de modo II se incrementa, la incidencia e inclinación de las microgrietas es más acusada, incrementándose el grado de deformación de la matriz y el área de fractura total generada. Esto conduce a un incremento de la tenacidad a fractura del material, quedando justificados, por tanto, los altos valores de  $G$  obtenidos bajo condiciones de carga en modo II puro (Sinclair et al. 1977).

Estos mecanismos de fractura interlaminar están controlados por la formación de microgrietas en la intercara fibra-matriz y por su posterior coalescencia a través de la matriz entre las fibras, incluyendo: despegue de la fibra de la matriz, clivaje de la matriz y cortadura tanto de la matriz como de la intercara fibra-matriz.

#### AGRADECIMIENTOS

Los autores desean mostrar su agradecimiento al Ministerio de Ciencia e Innovación (Proyecto MAT2010-14943) por la subvención recibida para la realización de este trabajo.

#### REFERENCIAS

- BONHOMME, J., ARGUELLES, A., VIÑA J., VIÑA I. (2009). Fractography and failure mechanism in static mode I and mode II delamination testing of unidirectional carbon reinforced composites. *Polymer testing*, 28, pp. 612-617.
- CORLETO, C.R. Y BRADLEY, W.L. (1989). Mode II delamination fracture toughness of unidirectional graphite/epoxy composites. *ASTM STP 1012*, pp. 201-22.
- FLECK, N.A. (1991). Brittle fracture due to an array of microcracks. *Proceedings of the Royal Society of London, Series A (Mathematical and Physical Sciences)*, 432, pp. 55-76.
- GREENHALGH, E.S. (1998). Characterisation of Mixed-mode delamination growth in carbon-fibre composites. *Imperial College PhD Thesis*.
- GREENHALGH, E.S. (2008). Failure analysis and fractography of polymers composites. *Woodhead Publishing, Cambridge*.
- MORRIS, G.E. (1979). Determining fracture directions and fracture origins on failed graphite/epoxy surfaces. Nondestructive evaluation and flaw criticality for composite materials. *ASTM STP 696*, pp. 274-297.
- PURSLOW, D. (1986). Matrix fractography of fibre reinforced epoxy composites. *Composites*, 17, pp. 289-303.
- SINCLAIR, J.H. Y CHAMIS, C.C. (1977). Mechanical behaviour and fracture characteristics of off-axis fibre composites. *NASA Technical Paper 1081*. Washington, DC.
- SMITH, B.W. Y GROVE, R.A. (1987). Determination of crack propagation directions in graphite/epoxy structures. *Fractography of Modern Engineering Materials. ASTM STP 948*.

## **Comportamiento a fuego de laminados carbono-epoxy**

**A. Güemes, C.E. García,**

Departamento de Materiales y Producción Aeroespacial  
Escuela de Ingeniería Aeronáutica y del Espacio – Universidad Politécnica de Madrid

**F. López del Cerro**

Laboratorio de Ensayos de Fuego, Airbus Military

### **RESUMEN**

Los objetivos principales de los materiales y componentes resistentes al fuego son contener y aislar el fuego, así como garantizar que los componentes del sistema de control del motor funcionarán de manera eficaz permitiendo parar el motor o APU de manera segura. Actualmente, el análisis no es aceptable como Medio de Conformidad para comportamiento frente al fuego, sólo la semejanza de materiales y diseño es aceptable en base a la experiencia de ensayos anteriores. Para demostrar las propiedades de resistencia al fuego de una estructura se fabricó un panel CFRP plano por apilado manual de 26 capas de tejido y se situaron sensores de deformación y temperatura en el interior del mismo. Los sensores FBG embebidos pueden soportar temperaturas de hasta 900° C, y ser utilizados para la monitorización de ensayos de fuego en materiales compuestos. Son muy útiles para la obtención de datos durante los ensayos, así como para perfeccionar los modelos teóricos.

### **1. INTRODUCCIÓN**

Las normas FAR CA 20-135 especifican los métodos de ensayo de materiales y componentes utilizados en los motores de propulsión e instalaciones de APU. Los objetivos principales de los materiales y componentes resistentes al fuego son contener y aislar el fuego, así como garantizar que los componentes del sistema de control del motor funcionarán de manera eficaz permitiendo parar el motor o APU de manera segura.

El comportamiento de los materiales compuestos en caso de incendio son pobres: degradación de las propiedades mecánicas, humo, toxicidad, liberación de calor. Los composites poliméricos son materiales inflamables; existen aditivos que pueden mejorar su resistencia a la pirólisis.

Sin embargo, los materiales compuestos muestran algunas buenas propiedades: aislamiento térmico y resistencia a ser atravesados por el fuego. La tasa de conducción de calor a través de composites es mucho más lenta que a través de metales, lo que supone un beneficio significativo para frenar la propagación del fuego de un compartimento a otro. Los materiales compuestos pueden proporcionar una barrera protectora efectiva contra la llama, calor, humo y gases tóxicos.

### **2. COMPORTAMIENTO DE LOS MATERIALES COMPUESTOS BAJO CONDICIONES DE FUEGO**

#### **2.1 Modelización**

Se ha realizado un esfuerzo importante para modelar la respuesta de materiales compuestos en condiciones de fuego. Los procesos principales que se dan cuando un compuesto es expuesto a fuego son: conducción del calor a través del material virgen y quemado; descomposición de la matriz polimérica; flujo de gases de la reacción a través del material quemado; expansión y contracción térmica; formación de delaminaciones, huecos y grietas; reacciones entre el material quemado y la fibra. La Ref. (1) describe la fenomenología, mientras la Ref. (2) realiza una revisión exhaustiva de los modelos disponibles y sus limitaciones.

## **2.2 Ensayos**

Actualmente, el análisis no es aceptable como Medio de Conformidad para comportamiento frente al fuego, sólo la semejanza de materiales y diseño es aceptable en base a la experiencia de ensayos anteriores.

Para demostrar las propiedades de resistencia al fuego de una estructura (figura 1), se fabricó un panel CFRP plano por apilado manual de 26 capas de tejido preimpregnado cuasi-isótropo de dimensiones aproximadas 600 x 700 mm, seguido de curado en autoclave. Se situaron sensores de deformación y temperatura en el interior del laminado, una capa por debajo de ambas superficies exteriores, así como en el medio del mismo. Se instalaron un total de 30 sensores embebidos.

Para minimizar la intrusividad en el panel, se utilizaron sensores del tipo de FBG (red de Bragg de fibra óptica), recubiertos con poliimida, con un diámetro exterior total de 150 micras. Cada fibra óptica tiene dos sensores grabados, el primero actúa como sensor de deformación, pero obviamente también es sensible a la temperatura; el segundo está encapsulado dentro de un tubo de cobre de 0,5 mm de diámetro y 10 mm de largo, cerrado en ambos extremos, por lo que está libre de esfuerzos locales. Todos los sensores fueron comprobados previamente al ensayo. Solamente ocurrió la incursión de resina en uno de los tubos durante el curado.

El panel fue instalado en el Laboratorio de Ensayos de Fuego de EADS España. En la parte trasera del panel se hace circular una corriente de aire fresco, con objeto de reproducir las condiciones de vuelo, según requisitos de las normas. Se aplicó carga en la cerradura de la puerta, debiendo el panel resistir la llama durante 15 minutos, por lo menos.

La figura 2 muestra las temperaturas medidas. Todos los sensores de temperatura funcionaron durante la prueba, hasta el límite de temperatura de 900 °C (temperatura de fusión del tubo de latón), durante más de 10 minutos. Por contra, la señal de los sensores de deformación se perdió en algunos casos.

## **3. LABORATORIO DE FUEGO**

El laboratorio de fuego de Airbus Military consta de un quemador de gasóleo Flaxmer LE-15, un túnel de viento de hasta 100 kts, un sistema de carga de hasta 2 tm y vibración hasta 50 Hz, un sistema de adquisición de datos y múltiples cámaras en los canales visible e infrarrojo. Dispone de un sistema que permite calibrar la llama de acuerdo a la norma ISO 2685.

La instalación permite ensayar y certificar nuevos materiales y componentes, así como validar los procedimientos de cálculo. Los ensayos se dirigen desde la sala de control, que está totalmente aislada del recinto de ensayo.



**Fig. 1. Laboratorio de Ensayos de Fuego; salas de ensayo y de control.**

#### **4. ENSAYO DE FUEGO**

Se aplicó una llama de temperatura calibrada por un lado del panel, al tiempo que se hizo circular una corriente de aire frío por el lado opuesto. Aproximadamente, a los 9 minutos se interrumpió la corriente de aire frío y, por último, a los 12 minutos se retiró la llama. Durante este ensayo se encontraban operativos 10 sensores de temperatura y 7 sensores de deformación. Se registró un calentamiento de unos dos minutos de duración, seguido de una estabilización de las temperaturas, a excepción de los sensores T4 y T5, donde se registró un enfriamiento de 200 y 300 K respectivamente entre los minutos 3 y 7. Entre los minutos 12 y 25 se registró el enfriamiento del panel. Las conexiones de fibra óptica que se encuentran en la parte superior del panel se quemaron, por lo que se perdió la lectura de 3 sensores de temperatura y 2 sensores de deformación.

En el gráfico de temperaturas se aprecia cómo se produce la combustión del material en los primeros 3-4 minutos. En la posterior estabilización de las temperaturas, la distribución parece estar asociada a fenómenos de transmisión de calor.

Los sensores próximos a la superficie expuesta a la llama son el T3, T4, T5 y T6. El sensor T3 se encuentra debajo del herraje, lo que parece que lo protege de la combustión. Los sensores T5 y T6 se encuentran en una zona expuesta a la llama, por lo que experimentan una rápida subida de la temperatura inicialmente. Tras la combustión del material, el T5 se enfría por encontrarse en la parte inferior, mientras que el T6 mantiene la máxima temperatura al estar en el centro de la llama. El sensor T4 está alejado del punto de aplicación de la llama, por lo que permanece más frío.

Los sensores situados en las capas intermedias son el T15, T16 y T17. Los sensores T15 y T17 están situados bajo el herraje. En ambos, la temperatura evoluciona prácticamente según la misma curva. No parecen afectados por exotermia de combustión. El sensor T16 se encuentra doce capas por debajo del T5, justo en la misma posición. Ambos siguen curvas similares, con una diferencia de temperatura de unos 300 K, asociada al gradiente de temperatura existente dentro del material.

Los sensores próximos a la superficie expuesta a la corriente de aire frío son el T24, T27 y T29. El sensor T27 se encuentra en la posición más alejada de la llama y, por tanto, registra las temperaturas más frías. El T24 está situado justo encima del herraje y es el que registra la mayor temperatura de los tres.

Las lecturas de deformación mecánica asociadas a la expansión térmica del material indican que durante los primeros 4 minutos, correspondientes a la combustión inicial del panel, se produjeron grandes oscilaciones, tendiendo a estabilizarse en los siguientes 5

minutos. Las deformaciones registradas son mayoritariamente de signo negativo, asociadas a la contracción del panel.

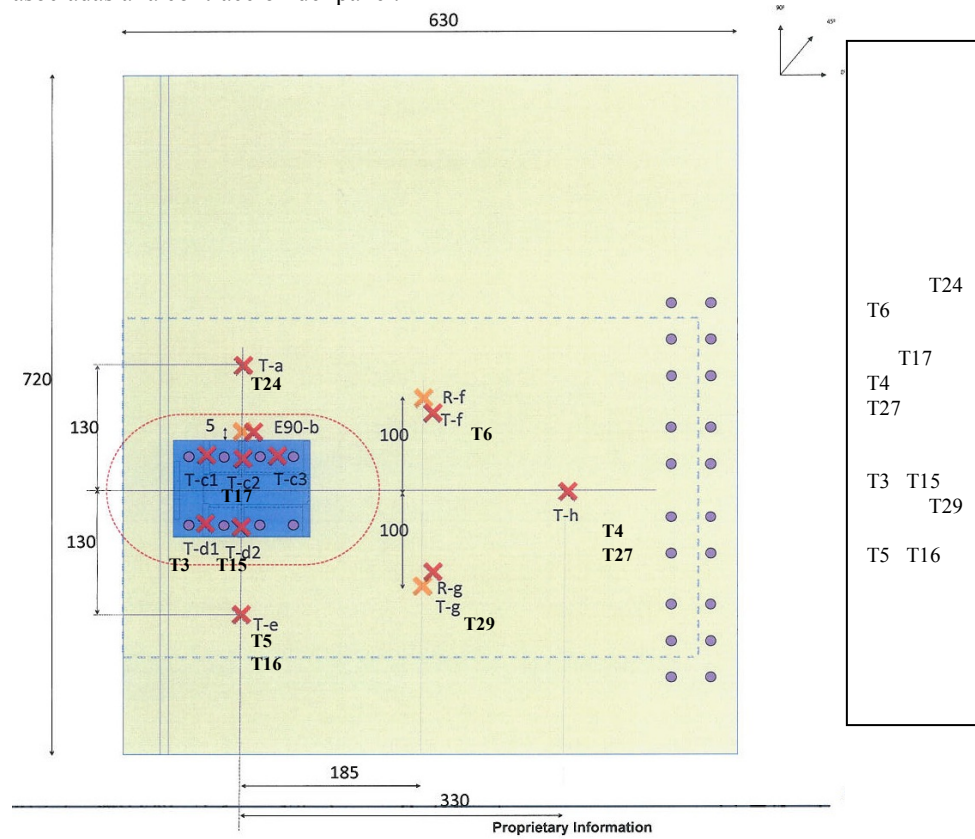


Fig. 2. Esquema de localización de los sensores de temperatura en el panel.

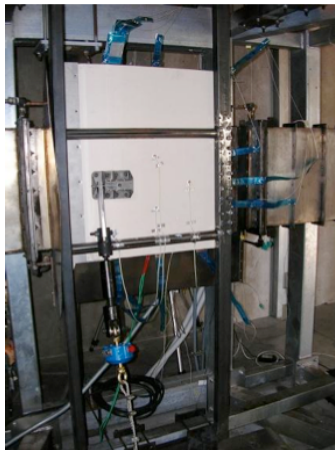
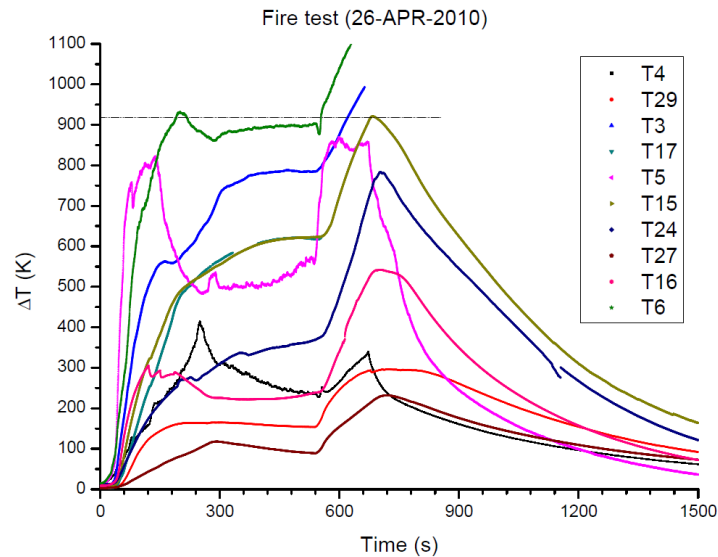
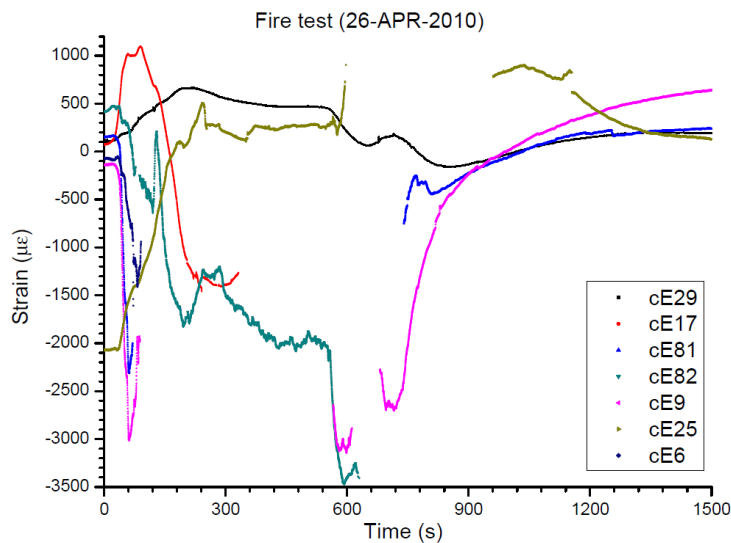


Fig. 3. Esquema de localización de los sensores de temperatura en el panel.





**Fig. 4. Variación de temperatura registrada durante el ensayo. La línea horizontal trazada cerca de 900 K indica la temperatura de fusión del latón.**



**Fig. 5. Deformación registrada durante el ensayo.**

## 5. DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

Durante el ensayo de fuego, algunos sensores indicaron temperaturas superiores a la temperatura de fusión del latón. Al fundirse dicho tubo, la FBG queda expuesta a las deformaciones del material, por lo que las lecturas posteriores al instante en el que se sobrepasa dicha temperatura no son fiables. Se podría mejorar la fiabilidad de los

sensores a altas temperaturas utilizando un tubo de un material con un punto de fusión más elevado, como el acero.

A la salida del material, las fibras ópticas estaban recubiertas con una protección acrílica, lo que les confiere una robustez superior a la de la fibra desnuda. Sin embargo, durante la fabricación del panel, 10 de las 29 fibras ópticas sufrieron algún tipo de daño derivado de la manipulación del mismo. Es posible utilizar, adicionalmente, un recubrimiento teflonado que haría las fibras ópticas aún más robustas. En pruebas realizadas posteriormente se comprobó en la EIAE que este tipo de recubrimiento es capaz de soportar las temperaturas del proceso de curado, al contrario que el recubrimiento plástico normalmente utilizado.

Así como el comportamiento como sensor de temperatura en el interior parece dar buenos resultados, y es perfectamente posible diferenciar los efectos de temperatura de los de deformación, se ha evidenciado que la salida de las fibras ópticas al exterior del material es el aspecto más crítico durante la producción de laminados con fibras embebidas. Existen dos alternativas al respecto, al menos:

- A) Empleo de microconectores embebidos, como los ya desarrollados por Airbus España. Es la solución óptima desde el punto de vista de la posterior manipulación del laminado, aunque su montaje es bastante complejo y su coste unitario elevado. Por otra parte, a pesar de su miniaturización no parece posible sacar varias fibras por la misma posición, como se había requerido en este ensayo.
- B) Empleo de minitubos de Teflón, cuyo extremo se introduce en el laminado (5 mm aproximadamente). Posteriormente puede salir por la superficie superior (cara bolsa), o por la superficie lateral, aunque en este caso es imprescindible evitar los efectos de cizalla sobre la fibra óptica dentro del autoclave, ya que a la temperatura de curado de 180°C, las protecciones de plástico se reblandecen y la presión de la bolsa hace que cualquier escalón sea fatal. Esta cizalla puede evitarse haciendo una cuña de corcho (como se hizo para las fibras de las capas superiores), o con un elemento rígido local.

## 6. CONCLUSIONES

Los sensores FBG embebidos pueden soportar temperaturas de hasta 900 ° C, y ser utilizados para la monitorización de ensayos de fuego en materiales compuestos. Son muy útiles para la obtención de datos durante los ensayos, así como para perfeccionar los modelos teóricos.

## REFERENCIAS

- [1] G. La Delfa, V. Urso-Miano and A. G. Gibson *Characterisation and modelling of structural integrity of carbon fibre wing box laminate subject to fire*. Plastics, Rubber and Composites 2009
- [2] A. Mouritz et al, *Composites: Part A* 40 (2009)

## **Influence of friction and cross section reduction on the stress at rupture and failure mode of split-disk ring composite specimens**

**I.G. Alves, L.M.S.A. Borges,**

Mechanical Engineering Department, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brazil.

**J.R.M. d'Almeida**

Materials Engineering Department, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Brazil.

### **ABSTRACT**

The influence of friction and of the reduction of the cross section on the stress at rupture of ring composite specimens was evaluated. Comparison of the experimental results with finite element numerical models was also performed. The results show that the stress at rupture is not altered if rings with constant cross section are used. However, the failure mode changes from a tensile stress dominated one to delamination. Friction causes a statistically significant reduction on the stress at rupture. The numerical model developed was able to describe the expected behavior of a composite pipe from the experimental results obtained from the split-disk ring experiments.

### **1. INTRODUCTION**

Composite pipes are being increasingly used in many offshore applications where they can replace steel pipes with advantages (Ochoa et al. 2005). The mechanical behavior of a composite pipe is, however, much more complex than that exhibited by isotropic metals, and therefore, also is their damage accumulation and final failure mode. In respect to damage, many mechanisms can generate defects that finally led composite pipes to rupture or to decommission. Fiber breakage or debonding, delamination and matrix cracking are examples of defects/failure modes of concern for composites (Hou et al. 2000). Clearly, the size and geometry of these defects are also of importance. Besides these microstructural defects one can add huge, macroscopic, defects due to the impact of objects or penetrating tools (Ambur et al. 1995, Morais et al. 2005). Particularly important in this last case is when a layer of fibers is severed by an externally generated defect, since the fiber's ability to sustain load can be seriously compromised.

To evaluate the integrity of a composite pipe, two main approaches are possible. Hydrostatic tests can be performed, but these tests require large specimens and special facilities. Thus, they are expensive and can be suitably substituted by the uniaxial test of rings, machined from the pipes. Therefore, the split-disk ring test is commonly used and the stress values obtained from this much simpler test are considered as representative of the mechanical behavior of composite pipes (Kaynak et al. 2005, Buarque et al. 2007).

The influence of the properties of different materials, of the angle of the fibers in respect to the direction of the test as well as the presence of bending at the mid plane of the split-disk test apparatus were analyzed by several authors (Jones et al. 1996, Kaynak et al. 2005, Buarque et al. 2007). It was shown that the bending stress is confined to a small region near the mid plane, vanishing away abruptly from this plane. And, at the mid plane, the bending stress varies along the thickness of the ring attaining its higher value at the internal surface, where the composite ring touches the steel disk of the test fixture. This bending stress can be high enough to initiate failure, particularly when rings with a constant cross section are tested (Buarque et al. 2007). The influence of the friction between the composite rings and the inner steel disks of the test apparatus was also a point of discussion and it was observed that friction should be minimized to avoid restriction of the free axial deformation of the ring (Jones et al. 1996, Knight Jr. 1977).

Therefore, it is clear that although the slip-disk test is easier to perform than hydrostatic tests, there are several points of concern when it is designed. In this work, the influences of friction and reduction of the cross section on the stress at rupture of ring specimens were evaluated, and the experimental results were compared to results obtained from the numerical analysis of the rings. Also, a numerical analysis of the expected stress state at a composite pipe was developed and the results were compared to those obtained experimentally and numerically from the split-disk test.

## 2. EXPERIMENTAL PROCEDURES

Vinyl-ester resin matrix-fiberglass pipes with nominal thickness of 7.5 mm and a diameter of 305 mm (12 in) manufactured using the “*Drostholm*” procedure of filament winding, where chopped fibers are dispersed over the filament wound layers, were used in this work. These pipes were manufactured with mass fraction of chopped fiber, filament wound fiber and resin of, respectively, 14.7%, 37% and 48.3% (Buarque et al. 2007).

Ring specimens 25 mm large were machined from the pipes. A first group was machined without area reduction (i.e., rings with constant cross section), and a second one has two diametrically area reductions placed 19° apart from the mid-plane, as recommended by the ASTM standard D 2290. Besides, for the specimens with area reduction, friction was varied using a graphite-based lubricant at the surface of the specimens in contact with the steel disks of the test apparatus. Table 1 resumes the test conditions used.

Test configuration	Lubricant	
	with	without
Constant cross section	✓	-
Cross section with area reduction (standard)*	✓	✓

**Table 1. Experimental test conditions.**

A sketch of the test apparatus used is shown in Figure 1a, where one can see the inner steel disks used to fix the ring specimens and the composite ring itself with two diametrically machined area reductions. The inset at Figure 1a shows a detail of the machined area reduction at a real specimen.

The tests were performed on a Shimadzu hydraulic test equipment, with 1000 kN of capacity at a crosshead speed of 5 mm/min. Strain gages (Vishay, model L2A) were mounted at the specimens, as shown in Figure 1a. After the test, the fracture of the specimens was analyzed by visual inspection to identify the main failure mode pattern.



**Figure 1. a) Schematic configuration of the split-disk tensile test. At the inset one can see the machined area reduction of a test specimen. b) Geometric relationship between the ring specimens and the loading direction.**

### 3. NUMERICAL PROCEDURE

A pre-processing step was performed where the composite ring and the steel disks were generated separately, and after that the contact between these parts was established. Besides, the semi-disks were considered as rigid bodies and the composite ring as a deformable body. The boundary conditions for the displacement of the lower semi-disk and the upper semi-disk were, respectively,  $u_1 = u_2 = u_3 = 0$  and  $u_1 = u_3 = 0$ . For the composite ring the displacement at the mid-plane was  $u_3 = 0$ . The 1, 2 and 3 axes are labeled at Figure 1b.

The model to calculate the stress used the real dimensions of the machined rings. The stress field was obtained imposing to the modeled ring the maximum average displacement experimentally determined. For the semi-disks a finite element mesh with tridimensional quadrilateral elements, R3D4, from the ABAQUS version 6.4 software package was used. Two elements were employed at the rings: a linear hexaedrical (C3D8R) and a quadratic hexaedrical (C3D20). The difference between these elements relies on the number of nodes. The linear element has nodes only at the corners while the quadratic element has nodes at the corners and between them. Table 2 lists the type and number of the finite elements and the number of nodes used to model the different groups of rings analyzed.

Model	Finite element	Number of elements	Number of nodes
Standard	C3D20R	9,468	49,170
Constant cross section	C3D20R	8,640	43,946
Semi-disks	R3D4	464	590

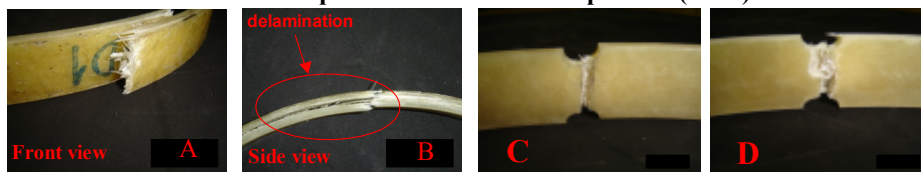
**Table 2. Parameters of the finite element analysis.**

#### 4. RESULTS

The average hoop stress obtained with the split-disk test is shown in Table 3. The comparison of the results obtained for specimens tested with and without lubricant, using the Fisher test (Least Square Difference, LSD) within 5% of significance, shows that there is no difference among the values ( $p\text{-level} = 0.749$ ). However, the failure modes of both groups were different. Specimens with a constant cross section showed delamination, Figure 2a. This agrees with previous results, regarding both fracture aspects and the stress distribution for such specimens (Buarque et al. 2007). In fact, for the specimens with constant cross section the hoop stress shows a peak at the internal surface of the rings and a bending stress arises close to the edge of the internal steel disk of the grips of the fixture equipment, favoring delamination, Figure 3.

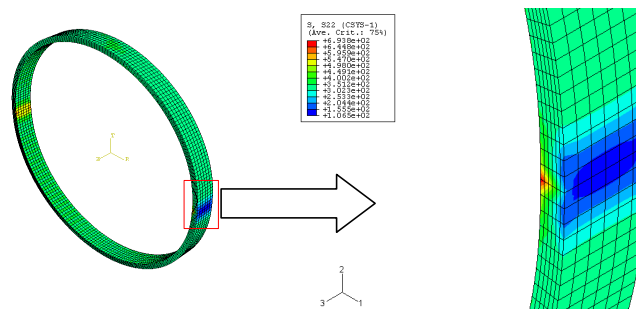
Test configuration	lubricant	
	with	without
Constant cross section	$240.8 \pm 11.6$	-
Standard	$252.6 \pm 16.9$	$231.1 \pm 2.83$

**Table 3. Experimental results. Hoop stress (MPa).**



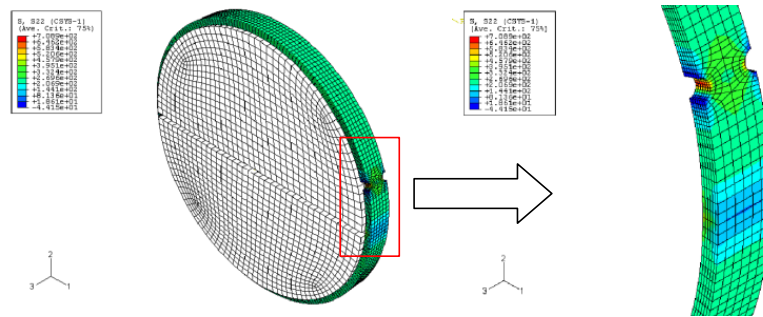
**Fig. 2. Failure of the specimens: a) & b) with constant cross section; c & d) with area reduction (single failure (c) or mixed mode failure with delaminated areas, seen as the whitened regions around the area reduction (d)).**

For the specimens with area reduction, failure was mainly dominated by a single crack running perpendicularly to the fibers' direction, Figure 2c. Some specimens, showed an incipient mixed mode, with small, delaminated areas around the machined area, Figure 2d, but the main crack was still perpendicular to the fibers. Although the rupture stress was not statistically affected by the use of a more easy to fabricate specimen, i.e., those with a constant cross section, the failure mode of the standard specimens is to be viewed as more representative of the pure tensile membrane stress state present at the pipes' wall.



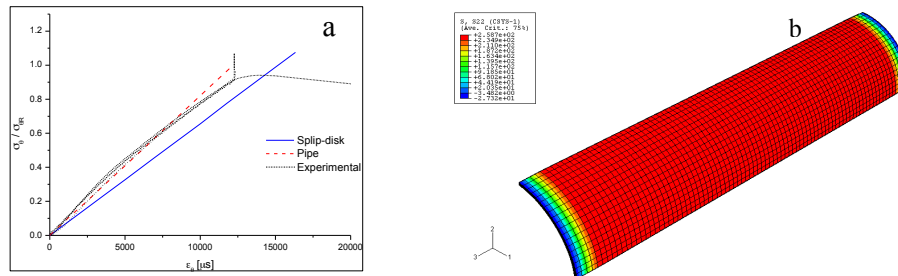
**Fig. 3. Stress distribution of the rings with constant cross section. An uneven stress distribution occurs at the mid plane.**

In fact, for these specimens the stress distribution at the area reduction is uniform along the specimen thickness, and the higher stress value is also attained at this region, as shown in Figure 4. At the mid plane, one can also observe at the inset of Figure 4 that an uneven stress distribution is still occurring, but the stress level is lower than that at the reduced section, and do not interfere on the composite failure.



**Fig. 4. Stress distribution of the rings with area reduction. The maximum stress is constant across the specimen's thickness.**

Therefore, only the experimental results obtained for the specimens tested with this configuration were used when comparisons were made with the numerical analysis models. The ancillary result obtained from Table 3 is, as expected, the evident effect of friction, since the average values obtained for the standard specimens are statistically different when the tests are conducted with or without lubricant.



**Fig. 5. a) Comparison between the experimental and numerical results of the split-disk specimens and the numerical result of a pipe; b) Numerically calculated stress distribution for the composite pipe. A homogeneous stress distribution is observed, differing from what occurs when a split-disk specimen is analyzed (see Figure 4).**

Figure 5a shows the comparison of the experimental results and the finite element models for the split-disk and the composite pipe. It is interesting to note that the experimental results agreed much more closely with the predicted behavior of the tube than that for a numerically simulated split-disk. This can be due to the inhomogeneous stress distribution always present at the mid-plane of the disk specimens, where a bending moment sums up to the tensile stress, as already shown in Figure 3.

Figure 5b shows the overall stress distribution calculated for the pipe, where an uniform stress distribution is observed, agreeing with what is expected when membrane stresses are acting at the wall of an internally pressurized pipe (Craig Jr. 2000). Therefore, the

numerical analysis performed was able to reproduce from the experimental data the real stress distribution at the composite pipe and can be used to study the effect of several parameters, such as the winding angle, on the mechanical behavior of composite tubes.

## 5. CONCLUSIONS

From the experimental and numerical procedures developed in this work it can be concluded that: 1) The average hoop stress is not statistically modified if specimens with constant cross section are used, instead of specimens with area reduction. However, the failure mode is altered from a tensile dominated one, when area reduction is used, to delamination, when specimens with constant cross are used. The FEA performed clearly explained this behavior, relating the uneven stress distribution at the mid plane of split-disk specimens, to the failure mode observed when constant cross section specimens are used. 2) Regardless the type of specimen used, friction has to be considered, since it reduces the average hoop stress measured. 3) The FEA performed was able to correlate the experimental results from the split-disk tests to the stress state at a composite tube. Thus, it can be used to access the effects caused by manufacturing variables, such as winding angles configurations, or the presence of fillers and/or defects, upon the properties of composite tubes. A work about the modeling of these tubes with several defects is now under way.

## ACKNOWLEDGEMENTS

The authors acknowledge the Brazilian Agencies CNPq and CAPES.

## REFERENCES

- AMBUR, D. R. and STARNES Jr., J. H. (1995). Low speed impact damage initiation characteristics of selected laminated composite plates. *J. Am. Inst. Aeronaut. Astronaut.*, 33, pp. 1919–1925.
- BUARQUE, E. N. and D’ALMEIDA, J. R. M. (2007). The effect of cylindrical defects on the tensile strength of glass fiber/vinyl-ester matrix reinforced composite pipes. *Comp. Struct.* 79, pp. 270–279.
- CRAIG JR., R. R. (2000). *Mechanics of Materials*, 2<sup>nd</sup> ed., John Wiley & Sons, New York.
- HOU, J. P., PETRINIC, N., RUIZ, C. and HALLETT, S. R. (2000). Prediction of impact damage in composite plates. *Comp. Sci. Technol.*, 60, pp. 273–281.
- KAYNAK, C., ERDILLER, E. S., PARNAS, L. and SENEL, F. (2005). Use of split-disk tests for the process parameters of filament wound epoxy composite tubes. *Polym. Test.* 24, pp. 648–655.
- KNIGHT JR., C. E. (1977). Failure Analysis of the Split-D Test Method, in *Composite Materials: Testing and Design (4th Conference) - ASTM STP 617* (Ed. Davis, J. G.) pp. 201–214, ASTM, West Conshohocken, Pennsylvania.
- JONES, I. A., MIDDLETON, V. and OWEN, M. J. (1996). Roller-assisted variant of the split disc test for filament-wound composites. *Comp.:Part A* 27, pp. 287–294.
- MORAIS, W. A., MONTEIRO, S. N. and D’ALMEIDA, J. R. M. (2005). Evaluation of repeated low energy impact damage in carbon–epoxy composite materials. *Comp. Struct.* 67, pp. 307–315.
- OCHOA, O. O. and SALAMA, M. M. (2005). Offshore composites: Transition barriers to an enabling technology. *Comp. Sci. Technol.*, 65, pp. 2588–2596.



## **Investigación del efecto compatibilizador del SEBS en mezclas de poliestireno de alto impacto (HIPS) y polipropileno (PP)**

**F. Parres, J.E. Crespo, A. Nadal, R. Navarro**

Departamento de Ingeniería Mecánica y Materiales, Grupo de investigación GPCMP,  
Universitat Politècnica de Valencia, España.

### **RESUMEN**

Las propiedades finales que presenta un polímero tras el proceso de recuperación dependen en gran medida de la presencia de impurezas, las cuales pueden ser detectadas mediante la calorimetría diferencial de barrido. Para el presente estudio se han preparado mezclas de HIPS/PP (100/0; 99/1; 98/2; 96/4; 92/8). La posterior caracterización mecánica indica una variación de la tensión de rotura, alargamiento a la rotura y de la energía de impacto. Finalmente las variaciones de la fluidez fueron analizadas mediante el uso del índice de fluidez. La presencia de impurezas puede provocar en ocasiones la pérdida de propiedades mecánicas, pero por el contrario puede favorecer el comportamiento del material cuando este se está procesando. El uso de elementos compatibilizadores mejora considerablemente el comportamiento de las mezclas finalmente obtenidas.

### **1. INTRODUCCIÓN**

Durante los últimos años el consumo de materiales poliméricos ha seguido una tendencia creciente no deteniéndose todavía, su uso se extiende a múltiples sectores, aunque cabe hacer especial mención en el sector del envase y embalaje, donde los materiales poliméricos tienen elevada importancia.

El elevado consumo producido en las sociedades industrializadas ha provocado a su vez la generación de grandes cantidades de residuos, siendo la mayoría de ellos procedentes del sector envase y embalaje. Tanto las políticas medioambientales impulsadas por los gobiernos como el elevado precio del crudo, fundamental para la obtención de los polímeros, han potenciado sistemas de recuperación de residuos en general.

Las empresas dedicadas a la recuperación de residuos poliméricos se han encontrado con diversos problemas a la hora de recuperar dichos materiales, esta dificultad radica fundamentalmente en la separación de los distintos polímeros que forman los residuos. Aunque en la actualidad se han desarrollado diversos sistemas de separación estos no permiten alcanzar elevadas purezas, además el uso de estas tecnologías encarece el precio final del material recuperado, no siendo competitivo frente al material virgen.

Ante esta situación, la mayoría de empresas han optado por la recogida de residuos en origen y de este modo evitar procesos de separación.

A pesar de realizar la recogida de los residuos en el lugar de generación es común encontrar la presencia de ciertas impurezas debido principalmente a que existen productos de características similares cuyos envases están fabricados con distintos materiales. Este es el caso de la recuperación de residuos de estireno procedentes del envasado de productos lácteos, donde se han detectado mediante estudios previos y el uso de la calorimetría diferencial de barrido la existencia de pequeñas cantidades de polipropileno, esta técnica ha sido ampliamente utilizada para la identificación de algunos polímeros (Tsukame et al. 1999).

La mezcla de polímeros de distinta naturaleza supone en muchas ocasiones una pérdida de propiedades mecánicas, debido fundamentalmente por la incompatibilidad de ambos elementos; aunque en otras ocasiones la mezcla de dos polímeros supone una mejora del comportamiento mecánico (Halimatudahliana et al. 2002), estas variaciones no solo afectan al comportamiento mecánico sino que también afectan a otras propiedades como las térmicas (Sung et al. 2003).

El comportamiento mecánico de mezclas de HIPS/PP ha sido analizado por otros autores (Macaubas et al. 2001) donde se ha observado un descenso de la tensión de rotura y de la energía de impacto. Es por ello que otros autores han utilizado compatibilizadores a fin de contrarrestar la pérdida de propiedades (Fekete et al. 2005). No únicamente se han realizado estudios sobre las variaciones que sufren las propiedades mecánicas, sino que también han sido analizadas otras como las reológicas e incluso los cambios morfológicos consecuencia de la inmiscibilidad de ambos elementos (Park et al. 2005). Todos estos estudios realizados sobre las mezclas de HIPS/PP abarcan todo el sistema, desde un 0% hasta un 100% de PP, pero en ningún momento se analiza la influencia de pequeñas cantidades de PP sobre el comportamiento del HIPS.

El objetivo del presente trabajo es minimizar el efecto de la presencia del PP en la matriz estirénica en primer lugar, mediante el uso de una extrusora de doble husillo con el fin de conseguir un blend más homogéneo, y en segundo lugar mediante la incorporación de SEBS para que actúe de interfase entre ambas fases (HIPS-PP). Cualquier investigación de aplicación real posee mayor valor añadido ya que los resultados pueden extrapolarse a la industria.

## **2. EXPERIMENTAL**

### **2.1 Materiales**

Los materiales seleccionados para la realización de las diversas muestras son poliestireno de alto impacto (PS Impact 6541), Polipropileno (Isplen PB 180 G2M), Estireno – Etileno – Butileno - Estireno (SEBS, Megol TA).

### **2.2 Preparación de mezclas**

Las diversas mezclas fueron realizadas mediante el uso de una extrusora de doble husillo con las siguientes temperaturas (200 – 195 – 195 – 190 °C) variando el contenido de polipropileno (0, 1, 2, 4, y 8% en peso). Finalmente y trabajando con las muestras más desfavorables, se prepararon mezclas ternarias de HIPS con un 8% de PP y SEBS variando el contenido de este (0, 1, 2, 4, y 8% en peso).

### 2.3 Caracterización Mecánica

Las propiedades mecánicas de las diversas muestras fueron obtenidas mediante el uso de una Máquina Universal de Ensayos ELIB 30 (S.A.E. Ibertest, Madrid, España), con una célula de carga de 5 kN a una velocidad de 50 mm min<sup>-1</sup>. La energía de impacto fue determinada mediante el péndulo charpy (S.A.E. Ibertest, Madrid, España) acorde a la ISO-179. Los resultados mostrados corresponden a la media realizada sobre 5 muestras.

### 2.4 Caracterización Térmica

Los valores de fluidez fueron obtenidos a través de un plastómetro de extrusión (Ats Faar S.p.A, Vignate, Italy). Las condiciones de ensayo utilizadas fueron 200 °C y 5 kg de peso.

## 3. RESULTADOS Y DISCUSION

El estudio de la variación de las propiedades mecánicas engloba el análisis de diversas propiedades, tales como la tensión de rotura el alargamiento y la energía de impacto entre otras. Un factor de elevada importancia y que influye en el comportamiento de una mezcla es la compatibilidad que tengan ambos polímeros; en el caso de existir incompatibilidad es frecuente observar cambios generalizados en las propiedades mecánicas de la mezclas. La falta de compatibilidad provoca una pérdida importante de propiedades (Martins et al. 2002, Santana et al. 2003).

La tabla 1 resume las propiedades mecánicas y térmicas del HIPS en función del contenido en PP. Los valores de tensión de rotura no muestra cambios significativos a medida que la presencia de polipropileno es mayor, este hecho es debido fundamentalmente a que tanto el HIPS como el PP poseen tensiones de rotura muy similares y la cantidad de PP es relativamente baja. En lo referente al alargamiento a la rotura, la presencia de polipropileno provoca un incremento de este a medida que aumenta el porcentaje de polipropileno. Este incremento se debe a que el polipropileno posee un alargamiento a la rotura muy elevado ( $460'67 \pm 10\%$ ). Además, el uso de la extrusora de doble husillo ha permitido la obtención de una mezcla de los dos polímeros más homogénea mejorando la interacción de ambos polímeros; ya que los resultados obtenidos con mezclas de similares características directamente del proceso de inyección provocaba un descenso generalizado de propiedades (Parres et al. 2008).

	PS Impact 6541	Contenido en polipropileno, %			
		1	2	4	8
Tensión de Rotura, MPa	20,59	20,48	20,67	20,14	21,75
Alargamiento a la Rotura, %	43,71	46,45	60,52	66,78	74,57
Energía de Impacto, kJ m <sup>-2</sup>	9,02	8,56	7,28	6,68	6,42
MFI, g (10 min) <sup>-1</sup>	7,76	8,91	10,32	11,20	12,63

**Tabla 1. Caracterización del HIPS en función del porcentaje de PP.**

En cambio, y a pesar de conseguir una mezcla más homogénea, el análisis de la energía de impacto muestra un descenso de los valores bastante importante, siendo para un 8%

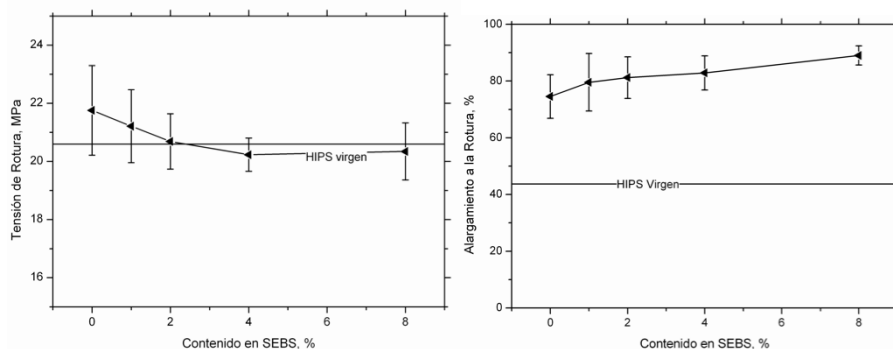
de polipropileno de  $6.42 \text{ kJ m}^{-2}$  muy cercano al valor de energía que posee el PP virgen ( $6 \text{ kJ m}^{-2}$ ).

La caracterización mecánica es de elevada importancia para la posterior aplicación del material polimérico, pero no hay que olvidar que existen otras propiedades como la viscosidad de gran importancia a la hora de transformar los materiales poliméricos. El índice de fluidez permite obtener de forma rápida y sencilla la fluidez de un polímero a través del uso de un plastómetro de extrusión.

Respecto el valor de fluidez del HIPS en función del contenido de PP, el polipropileno presenta una elevada fluidez ( $34.79 \text{ g } 10 \text{ min}^{-1}$ ) bajo las condiciones de ensayo del HIPS ( $200 \text{ }^{\circ}\text{C} - 5 \text{ kg}$ ); esto provoca que la fluidez del HIPS aumente progresivamente a medida que la presencia de PP es mayor.

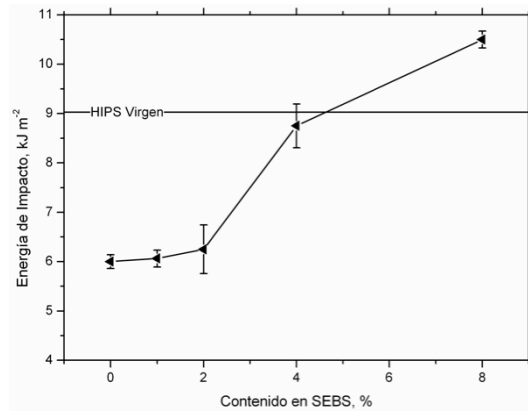
La presencia de impurezas puede alterar las propiedades que presenta el material base, estas variaciones son generalmente perjudiciales para la mezcla final, pero hay otras variaciones que en cierto modo pueden ser beneficiosas. Este es el caso que aumente la fluidez, ya que las condiciones de procesamiento necesitarán menos temperatura o presión, con el correspondiente ahorro energético. A pesar de esta ventaja, el descenso de la energía de impacto es demasiado alta y la aplicación de las mezclas de HIPS – PP es bastante reducida. La pérdida de propiedades de mezclas binarias de polímeros han sido subsanadas frecuentemente con el uso de compatibilizadores (Jiang et al. 2007). Entre estos compatibilizadores se encuentran diversas referencias donde se utiliza el SEBS con muy buenos resultados.

La figura 1 muestra las variaciones de la tensión de rotura y el alargamiento a la rotura de las mezclas HIPS-8%PP en función del contenido de SEBS. El efecto compatibilizador del SEBS entre la fase estirénica y la fase polipropileno es visible a través de la tendencia que se observa en los resultados, donde la tensión de rotura desciende linealmente entre el 1 y 4 %, para estabilizarse a un 8%. Por otro lado, el alargamiento a la rotura crece linealmente en función de la presencia de SEBS.



**Fig. 1. Evolución de la tensión de rotura y del alargamiento a la rotura en función del contenido en SEBS.**

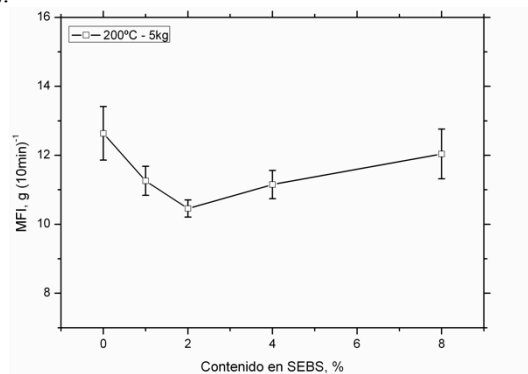
En lo que respecta a la energía de impacto, esta se recupera de forma lenta con bajos contenidos de SEBS (1 – 2 %) para aumentar de forma importante en contenidos más altos (4 – 8 %) (Figura 2).



**Fig. 2. Evolución de la energía de impacto en función del contenido en SEBS.**

Tras el análisis de los resultados de la caracterización mecánica el porcentaje de SEBS más idóneo es el 4%, ya que en conjunto las propiedades mecánicas presentan valores cercanos al HIPS virgen, exceptuando el alargamiento a la rotura.

Finalmente, los valores de fluidez indican un efecto compatibilizador del SEBS entre el HIPS y el PP. Este efecto es observable a través de un descenso en la fluidez del material para un 1 y 2% de SEBS, ya que para estos porcentajes el SEBS actúa de interfase entre el HIPS y el PP. En cambio, el uso de porcentajes más elevados (4 y 8% de SEBS) provoca una saturación de la mezcla donde el excedente de SEBS fluye por la zona de contacto del material con la cámara calefactada e incrementando la fluidez del material (Figura 3).



**Fig. 3. Evolución de la fluidez del HIPS-8%PP en función del contenido en SEBS.**

#### 4. CONCLUSIONES

La eliminación completa de impurezas del proceso de recuperación de materiales poliméricos es muy compleja. La presencia de estas provoca variaciones en el comportamiento del material finalmente recuperado. A pesar de no sufrir variaciones importantes en la tensión de rotura ni el alargamiento a la rotura, la presencia de PP en el HIPS sí provoca un descenso considerable en la energía de impacto. Por otro lado, la

fluidez de las mezclas aumenta permitiendo descender la temperatura o la presión en el posterior procesamiento de la mezcla.

La adición de SEBS sobre la mezcla más desfavorable (HIPS - 8%PP) permite recuperar la energía de impacto para porcentajes del 4% de SEBS, esta recuperación de propiedades es consecuencia del efecto compatibilizador del SEBS sobre las mezclas de HIPS - 8% PP. Este fenómeno es fácilmente observable a través de la variación de la fluidez del material, donde esta desciende cuando hay interacción y aumenta cuando se pierde dicha interacción.

#### AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer al Vicerrectorado de Investigación, Desarrollo e Innovación de la Universitat Politècnica de Valencia por la financiación del proyecto "Investigación de sistemas ternarios aplicados a materiales poliméricos para la revalorización de residuos estirénicos" englobado dentro del Programa de Apoyo a la Investigación y Desarrollo (PAID-06-09).

#### REFERENCIAS

- FEKETE, E., FOLDES, E., PUKANSZKY, M. (2005). Effect of Molecular Interactions on the Miscibility and Structure of Polymer Blends. *Euro Polym Jnl*, 41, pp. 727-736.
- HALIMATUDAHLIANA, I.H., NASIR, M. (2002). The effect of various compatibilizers on mechanical properties of polystyrene/polypropylene blend. *Polym. Test*, 21, pp. 163-170.
- JIANG, G.J., WU, H., GUO, S.Y. (2007). A study on compatibility and properties of POE/PS/SEBS ternary blends. 46, pp. 533-545.
- MACAUBAS, P.H.P., DE MARQUETTE, N.R. (2001). Morphologies and interfacial tensions of immiscible polypropylene/polystyrene blends modified with triblock copolymers. *Polymer*, 42, pp. 2543-2554.
- MARTINS, M.H., DE PAOLI, M.A. (2002). Polypropylene compounding with post-consumer material: II. Reprocessing. *Polym. Degrad. Stabil.*, 78, pp. 491-495.
- PARK, J.H., SUNG, Y.T., KIM, W.N., HONG, J.H., HONG, B.K., YOO, T.W., YOON, H.G. (2005). Effects of blend Composition and Compatibilizer on the Mechanical Properties of Polypropylene/Acrylonitrile-Butadiene-Styrene Blends. *Polym.(Korea)*, 29, pp. 19-24.
- PARRES, F., BALART, R., LOPEZ, J., GARCIA, D. (2008). Changes in the mechanical and thermal properties of high impact polystyrene (HIPS) in the presence of low polypropylene (PP) contents. 43, pp. 3203-3209.
- SANTANA, R., MANRICH, S. (2003). Morphology and mechanical properties of polypropylene/high-impact polystyrene blends from postconsumer plastic waste. *J Appl Polym Sci*, 88, pp. 2861-2867.
- SUNG, Y.T., HAN, M.S., HYUN, J.C., KIM, W.N., LEE, H.S. (2003). Rheological properties and interfacial tension of polypropylene poly(styrene-co-acrylonitrile) blend containing compatibilizer. *Polymer*, 44, pp. 1681-1687.
- TSUKAME, T., KUTSUZAWA, M., SEKINE, H., SAITOH, H., SHIBASAKI, Y. (1999). Identification of polyethylene by differential scanning calorimetry - Application to forensic science. *J. Therm. Anal.*, 57, pp. 847-851.

## **Estudio de materiales compuestos (CNF/GF/Epoxi). Propiedades mecánicas y estudios de infusividad**

**G. Morales, M. Ruíz-Andrés, J. M. Gómez de Salazar, M. I. Barrena**

Departamento de Ciencia de Materiales e Ing. Metalúrgica, Facultad de CC. Químicas,  
Universidad Complutense de Madrid, España.

### **RESUMEN**

El objetivo de este trabajo es la fabricación de un material compuesto laminado nanofibra de carbono (CNF)/fibra de vidrio/epoxi mediante infusión de resina líquida. La adición del CNF a la matriz de los laminados supuso un refuerzo de las propiedades mecánicas a flexión y tracción. También se observó la disminución de la permeabilidad del refuerzo de fibra de vidrio al aumentar la viscosidad asociada al aumento de carga de CNF en la matriz epoxi.

### **1. INTRODUCCIÓN**

El uso de los materiales compuestos está creciendo en gran medida en muchas aplicaciones, especialmente en medios de transporte tales como la automoción o la aeronáutica. Los polímeros reforzados con fibras, y especialmente aquellos reforzados con fibra de vidrio (GRP) se usan ampliamente en la actualidad.

De la misma forma, durante los últimos 20 años, se ha desarrollado una gran cantidad de tecnología basada en los nanotubos de carbono, ya que muestran propiedades eléctricas y mecánicas excepcionalmente altas. Durante este tiempo, los materiales compuestos reforzados con nanotubos han recogido importantes mejoras en sus propiedades (Coleman et al. 2006, Thostenson et al. 2005).

Además de los nanotubos, las nanofibras de carbono (CNF) son otro tipo de nanofilamentos adecuados para reforzar materiales compuestos. Las CNF son candidatas perfectas para su uso como refuerzo, especialmente en composites de matriz polimérica (Zhou et al. 2008). Por lo tanto, debido a su precio y excelentes propiedades (Tibbetts et al. 2007), las nanofibras de carbono son una buena opción para el refuerzo de GRPs y la mejora de sus propiedades mecánicas (Morales et al. 2010, Sadeghian et al. 2006, Green et al. 2009).

### **2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL**

Para la realización de este trabajo se fabricaron dos tipos de materiales compuestos. En primer lugar se fabricaron piezas por colada en molde abierto con el fin de evaluar la calidad de la dispersión de las nanofibras de carbono en la matriz. Una vez estudiada la dispersión se pasó a fabricar laminados por infusión de resina líquida en los que la

matriz estaba formada por la dispersión estudiada previamente junto con un refuerzo de fibra de vidrio.

### **2.1 Materiales de partida**

La matriz polimérica de todos los materiales que se van a fabricar y a estudiar posteriormente se caracteriza por ser un sistema de resina epoxi y endurecedor conocido comercialmente con el nombre Raku-Tool EI-2500/EH-2970 (RAMPF). Este sistema epoxi se utiliza principalmente en técnicas de moldeo por transferencia de resina (RTM) y en procesos de infusión. La obtención de materiales compuestos laminados mediante el uso de la resina EI-2500/EH-2970 garantiza piezas de bajo peso, con altas prestaciones mecánicas y un excelente acabado superficial. Como carga nanométrica se utilizaron nanofibras de carbono (GANF) suministradas por el Grupo Antolín Ingeniería, S.A. Las nanofibras de carbono GANF se caracterizan por presentar estructura tipo *stacked-cup*, un diámetro muy pequeño, entre 20 y 80 nm, y una estructura altamente gráfica (del orden del 70%).

También se utilizó como refuerzo para los laminados mat de hilos cortados (Chopped Strand Mat, CSM). El CSM se fabrica a partir de filamentos de vidrio tipo E de 50 mm de longitud distribuidos de manera aleatoria para formar un colchón regular, siendo utilizado en este trabajo un mat de 300 g/m<sup>2</sup>. Dichos hilos cortados están unidos entre sí con un apresto emulsión, soluble en la resina, que ofrece una excelente compatibilidad con resinas del tipo utilizado en este trabajo. Se ha utilizado este tipo de refuerzo con el fin de eliminar el componente de direccionalidad de los tejidos y minimizar el efecto mallado de los mismos para realizar un estudio de permeabilidad de la matriz a través del refuerzo.

### **2.2 Preparación de las muestras**

Como se ha comentado anteriormente, se van a preparar dos tipos de materiales compuestos.

En el primero de ellos se realiza una dispersión de las GANF en el componente mayoritario de la resina. Una vez está lista la dispersión, se mezcla con la cantidad indicada por el fabricante del segundo componente y tras homogeneizar se lleva a cabo la colada en un molde de silicona con la forma que van a tener las probetas para evitar mecanizados posteriores.

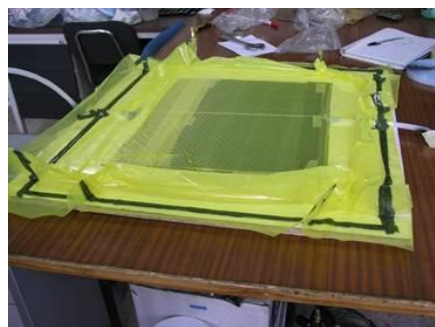
Para realizar la dispersión se utilizó una afinadora tricilíndrica (three-roll mill). Esta técnica de mezcla y dispersión suele utilizarse en sistemas que presentan alta viscosidad y así, poder obtener fácilmente un producto homogéneo. Se trata de un procedimiento dividido en dos etapas claramente diferenciadas. En la primera, se realiza una predispersión de las CNF en la resina con la ayuda de un mezclador de tipo planetario. Y en la segunda, se hace pasar la pasta obtenida en el paso anterior por la afinadora tricilíndrica, dando lugar a una mezcla y dispersión de la carga homogénea. Mediante esta técnica se prepararon composiciones comprendidas entre 0 y 1% en peso de CNF.

Los materiales fabricados de esta forma se ensayaron mecánicamente a flexión y se estudiaron las superficies de fractura mediante microscopía electrónica de barrido.



El segundo tipo de materiales se preparó en forma de laminados planos, por la técnica de infusión de resina líquida (Liquid Resin Infusion, LRI), mediante la que se obtiene por consolidación a temperatura ambiente un material similar al Glass Reinforced Plastic (GRP), ampliamente extendido en la industria de los materiales compuestos pero con una mayor relación fibra/matriz.

Para la realización de los laminados se colocaron, en primer lugar y sobre la superficie base del molde completamente limpia, las capas de mat de fibra de vidrio en la cantidad y dimensiones elegidas. En este caso se utilizaron 8 capas de mats de 40x40 cm. El refuerzo seco se cubre con un film y se sella para poder realizar la entrada de la matriz en el interior por efecto del vacío (Fig. 1).



**Fig. 1. Dispositivo de fabricación por LRI.**

Los laminados reforzados con fibra de vidrio se mecanizaron con una cortadora de disco de diamante, refrigerada con agua, obteniendo las dimensiones normalizadas de probetas para ser ensayadas posteriormente a tracción y flexión, así como para realizar las medidas de resistividad eléctrica. También se realizaron durante el proceso de fabricación medidas de la velocidad de avance de resina para poder realizar un estudio de la permeabilidad del refuerzo en función de la carga de nanofibras de carbono que contiene la resina. Como ya se ha mencionado anteriormente, los laminados fabricados está reforzados con 8 capas de CSM, y la matriz utilizada tiene contenidos en CNF de hasta el 1% en peso.

### 2.3 Ensayos

Para la caracterización mecánica del material compuesto CNF/Resina se realizó el ensayo de flexión a tres puntos siguiendo la norma ASTM D790. Las probetas se ensayaron utilizando una distancia entre apoyos de 60 mm; la velocidad de ensayo fue de  $0.02 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$  y se llevaron a cabo en una máquina universal de ensayos Adamel Lhomargy con una célula de carga de 10 kN. Para la caracterización de las superficies de fractura se realizó un estudio microestructural mediante un microscopio electrónico de barrido (JEOL 6400).

Los laminados también se caracterizaron mecánicamente. Se llevaron a cabo ensayos de flexión a tres puntos de acuerdo con la norma ASTM D790 como en el caso de los materiales fabricados por colada en molde abierto. Además, se realizaron ensayos de tracción uniaxial bajo norma (ASTM D3039/D3039M). En todos los casos se

mecanizaron previamente los especímenes a las dimensiones recomendadas por las normas utilizadas como referencia.

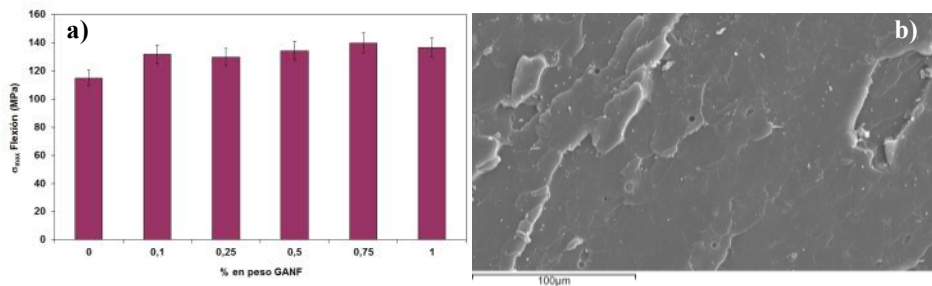
Para todos los laminados fabricados se midió la velocidad de avance de la resina durante la fabricación de los mismos, con el fin de estudiar la variación de la permeabilidad con la presencia de CNF en la matriz. Con ello, se mide la capacidad de fluir de un líquido a través de un medio poroso. El principio básico que rige este comportamiento viene descrito por la Ley de Darcy, la cual determina que el caudal atravesado por un fluido es linealmente proporcional a la sección y al gradiente de presión (1):

$$\frac{Q}{A} = \frac{K}{\mu} \cdot \frac{\Delta P}{\Delta x} \quad (1)$$

donde Q es el caudal ( $\text{m}^3/\text{s}$ ), A es la sección ( $\text{m}^2$ ), K es la permeabilidad ( $\text{m}^2$ ),  $\mu$  es la viscosidad del líquido ( $\text{Pa} \cdot \text{s}$ ),  $\Delta P/\Delta x$  es el gradiente de presión ( $\text{Pa}/\text{m}$ ).

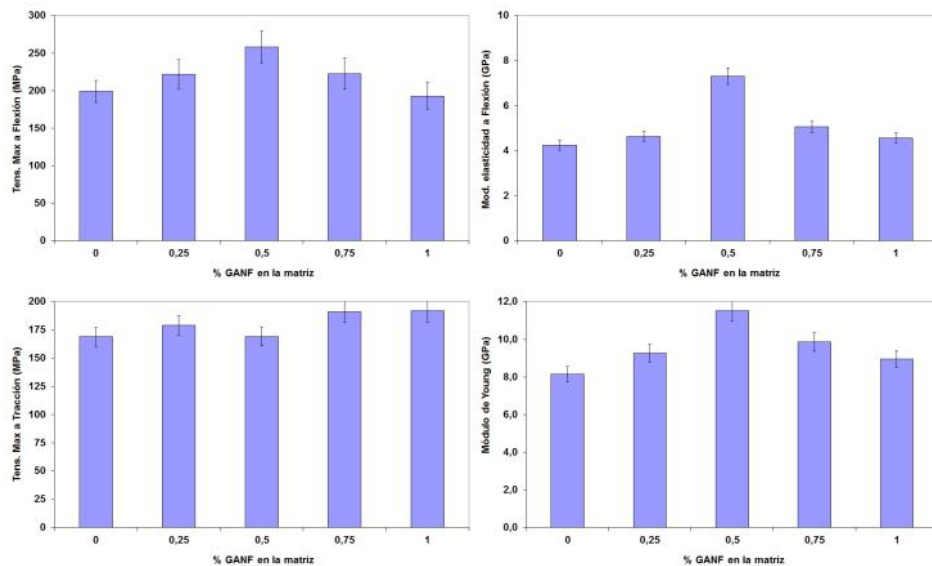
### 3. RESULTADOS

Los resultados obtenidos en el ensayo a flexión del material compuesto CNF/epoxi con distintas composiciones de CNF (0.1-1%) muestran que el valor de la resistencia máxima a flexión aumenta, de forma similar en todos los casos respecto a las muestra sin carga (Fig. 2a). Este hecho indica un efecto reforzante de las CNF así como una correcta dispersión de las mismas en la matriz como se puede comprobar en la imagen de SEM de la Figura 2b (0.5% CNF). En esta imagen no se aprecian aglomerados de CNF que puedan influir negativamente en las propiedades mecánicas.



**Fig. 2. a) Tensión máxima a flexión para composite CNF/epoxi y b) SEM de la superficie de fractura de la muestra con 0.5%CNF**

En la caracterización mecánica de los laminados se ha comprobado un efecto reforzante asociado a la presencia de CNF en la matriz. Los resultados obtenidos para los ensayos de flexión y tracción se encuentran reflejados en la Figura 3.

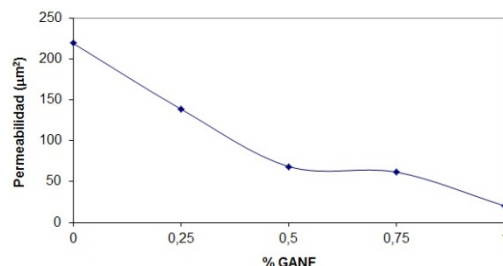


**Fig. 3. Resultados de los ensayos mecánicos (Flexión en la parte superior y tracción en la inferior) en función de la carga de CNF en la matriz.**

En todos los casos se han encontrado mejoras en las propiedades mecánicas para todas las composiciones frente a la muestra sin CNF utilizada como referencia. Las gráficas con los resultados muestran un comportamiento similar excepto en el caso de la tensión máxima a tracción, lo que se puede asociar a la naturaleza del esfuerzo aplicado. Cabe destacar que los valores asociados a un 0.5% de CNF en la matriz son especialmente altos debido a una mayor relación fibra:matriz de esa muestra, ya que la mayor parte del refuerzo mecánico está asociado a la fibra de vidrio.

Las muestras estudiadas no presentaron porosidad asociada a la técnica de fabricación que parece evitar la aparición de defectos en el interior del material y supone una mejora en la adhesión entre la fibra y la matriz, lo que explicaría el buen comportamiento de los laminados durante los ensayos. Las condiciones de vacío aplicadas durante el proceso de infusión obligan a que el mojado de las fibras por la matriz sea más efectivo, debido al efecto de la presión que ejerce éste sobre el laminado.

A partir de las medidas de velocidad de avance de la resina tomadas durante el proceso de fabricación se pudo comprobar que la permeabilidad va disminuyendo a medida que se cargan más los materiales compuestos laminados, como cabía esperar (Fig.4). Cuanto menos carga tiene un determinado medio, mejores condiciones posee el fluido desplazarse por él. Por el contrario, la cantidad de nanofibras de carbono, al aumentar dificultan el movimiento de la resina por el molde, disminuyendo la permeabilidad del medio hasta en dos órdenes de magnitud.



**Fig. 4. Permeabilidad de la fibra de vidrio en función de la carga de CNF.**

#### 4. CONCLUSIONES

A la vista de los resultados obtenidos, el proceso de infusión utilizado es una técnica que permite fabricar laminados híbridos nano/microrreforzados con buenos acabados y propiedades mecánicas.

#### AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Proyecto UCM-BSCH GR58/2008 y al Proyecto de investigación CENIT DOMINO (CEN-2007-2001) por el apoyo económico para realizar este trabajo.

#### REFERENCIAS

- COLEMAN, J.N. KHAN, U. BLAU, W.J. Y GUN'KO Y.K. (2006) Small but strong: a review of the mechanical properties of carbon nanotube-polymer composites. *Carbon*, 44, pp. 1624-1652.
- GREEN, K.J. DEAN, D.R. VAIDYA, U.K. Y NYAIRO, E. (2009). Multiscale fiber reinforced composites based on a carbon nanofiber/epoxy nanophased polymer matrix: synthesis, mechanical, and thermomechanical behaviour. *Compos Part A*, 40, pp. 1470-1475.
- MORALES, G. BARRENA, M.I. GÓMEZ DE SALAZAR, J.M. MERINO, C. Y RODRÍGUEZ, D. (2010). Conductive CNF-reinforced hybrid composites by injection moulding. *Compos Struct*, 92, pp. 1416-1422.
- SADEGHIAN, R. GANGIREDDY, S. MINAIE, B. Y HSIAO K-T. (2006). Manufacturing carbon nanofibers toughened polyester/ glass fiber composites using vacuum assisted resin transfer molding for enhancing the mode-I delamination resistance. *Compos Part A*, 37, pp. 1787-1795.
- THOSTENSON, E.T. LI, C. Y CHOU T-W. (2005). Nanocomposites in context. *Compos Sci Technol*, 65, pp. 491-516.
- TIBBETTS, G.G. LAKE, M.L. STRONG. K.L. Y RICE, B.P. (2007). A review of the fabrication and properties of vapor-grown carbon nanofiber/polymer composites. *Compos Sci Technol*, 67, pp. 1709-1718.
- ZHOU, Y. PERVIN, F. JEELANI, S. Y MALLICK, P.K. (2008). Improvement in mechanical properties of carbon fabric-epoxy composite using carbon nanofibres. *J Mater Process Technol*, 198, pp.445-453.

## **Refuerzo de materiales plásticos commodity con fibras de cáñamo y kenaf**

**L. Roca**

AIMPLAS, Instituto Tecnológico del Plástico, Valencia, España

### **RESUMEN**

Este trabajo consistió en la adición de fibras naturales a polipropileno vía extrusión doble husillo, para la obtención de compuestos plásticos con propiedades mecánicas mejoradas. Una vez realizados los compuestos se extruyeron para la obtención de lámina para su posterior termoformado obteniendo bandejas traseras para automóviles.

Los principales problemas resueltos en este trabajo fueron:

Manejo de las fibras, dosificación.

Mezclado sin degradación.

Obtención de una lámina con buenas propiedades mecánicas y estéticas.



## **Mechanical property and internal geometry variability evaluation in woven materials**

**M. Olave**

Ikerlan S. Coop., Arrasate-Mondragón, Spain

### **ABSTRACT**

Tensile tests on two different woven materials are carried out using AE sensors for damage evaluation. The tested materials have the same woven architecture with different tow size, 3K and 12K. The material is made by HexPly® M10.1 prepegs (42% 200T2/chs-3k and 42% 285T2/ chs-12k) with T700S carbon fibers and curing them on an autoclave based on the conditions defined by the supplier. Tensile tests are done using a standard INSTRON machine (INSTRON 4505) at 1mm/min test speed. The dimensions of the specimens are 25 mm width, 135 gauge length and 2.6 mm thickness. Strain measurement is done using digital image correlation technique (LIMESS).

AE sensors record the acoustic event density and energy levels at different load conditions during tensile test. From the AE measurements we can analyze the first strain transition and damage creation inside the structure. Both materials have a similar first event strain value around 0,18%, but the increasing of the energy is different. The acoustic energy accumulation increases faster for 12K material than for 3K material. 12K material creates more sudden and abrupt changes than 3K. The first transition strain happens at a higher strain value for 3K than for 12K, showing a delaying of the damage mechanism from 0,32% to 0,47%.

The evaluation of damage after loading is done by optical images (microscopy) and X-ray analysis. Using the microscopy we can see that 12K material has more cracks than 3K material at the same load level. The radiography results also show more damage for 12K material. Comparing the elastic modulus of both materials, we see a pronounced initial increase in 12K material, higher than for the 3K material. After analyzing the structure of the composites using microscopic pictures, the reason might be the layer misalignment due to the manufacturing and cutting process of the specimen.

In parallel with the previous work we tried to characterize the internal geometry of these woven structures measuring several values. The properties analyzed are: cross section of the yarns, fibre volume fraction variability, waviness, misalignment of the samples, etc. The dispersion of measured geometrical parameters is evaluated.





## **Analysis of damage micromechanisms in fiber-reinforced composites through in-situ SEM testing and computational micromechanics**

**J. LLorca, L.P. Canal, C. González, J. Segurado**

IMDEA Materials Institute / Polytechnic University of Madrid

### **ABSTRACT**

The main deformation and damage mechanisms which take place in the microstructure of composite materials have been studied using both experimental and computational micromechanics.

Compression and three point bending tests were conducted to characterize the mechanical behavior of unidirectional fiber-reinforced composites. The tests were carried out inside the Scanning Electron Microscope (SEM), allowing the acquisition of images of the specimen surface at different magnification scales, from the meso to the micro scale.

Digital Image Correlation (DIC) was applied to extract the displacement and strain fields from the SEM images. DIC qualitatively reproduced the expected patterns [1]: the maximum deformations were located in the narrower ligaments between adjacent fibers, where failure was also initiated by fiber/matrix decohesion. Finally, the damage progressed by the link-up of the interface cracks through the yielding and the fracture of the matrix.

In addition to the experimental study, numerical simulations of the real microstructure evolution were carried out. The actual deformation and fracture mechanisms experimentally observed were included through the appropriate constitutive equations. The glass fibers were modeled as linear, elastic and isotropic solids. In compression, the epoxy matrix was assumed to behave as an isotropic, elasto-plastic solid which plastic deformation was governed by a Mohr-Coulomb criterion. The brittle failure of the epoxy matrix under tension loads was simulated through the Rankine failure model included in Abaqus Explicit [2]. Finally, interface elements (COH2D4 in Abaqus[2]) were inserted at the fiber/matrix interface in each fiber to include the effect of interface decohesion.

The undertaken simulations reproduced the deformation patterns and failure localization experimentally observed. The simulations allowed the estimation of the matrix final failure stress and the fiber/matrix interface strength, which are very difficult to measure experimentally.

**REFERENCES**

- [1] C. González, J. Llorca. Mechanical behavior of unidirectional fiber-reinforced polymers under transverse compression: Microscopic mechanisms and modeling *Composites Science and Technology* 67 (2007) 2795–2806.
- [2] ABAQUS User's manual v6.10 2010 SIMULIA

## **Concepción, caracterización y simulación de un laminado activo SMA-pCBT**

**G. Castillo,**

Departamento de Ingeniería Civil, de Materiales y Fabricación  
Universidad de Málaga, España.

**V. Barcet,**

Ecole Centrale de Nantes, Francia.

**I. Flores, L. Aretxabaleta, I. Urrutibeascoa**

Departamento de Mecánica y Producción Industrial, Escuela Politécnica Superior,  
Mondragon Unibertsitatea, España.

### **RESUMEN**

La seguridad en caso de un accidente es un aspecto cada vez más valorado por los usuarios de automóviles. Para mejorar la seguridad pasiva de la estructura de un vehículo, es necesario que esta sea capaz de disipar la energía de impacto de forma progresiva siguiendo un patrón.

Los materiales compuestos presentan una gran capacidad de disipación de energía, implicando para ello una degradación del mismo. La utilización de refuerzos de aleaciones de memoria de forma (SMA) permite aumentar la capacidad de disipación de energía de los laminados de composite o simplemente de plásticos reforzados o sin reforzar. La utilización como matriz de un pCBT, permite obtener laminados que incluyan SMA que al final de su ciclo de vida pueden ser reciclados.

En este trabajo se presenta la obtención experimental de las leyes de comportamiento de una lámina de material composite activo sometido a cargas dinámicas y su utilización en modelos de simulación mediante Elementos Finitos.

### **1. INTRODUCCIÓN**

Durante los últimos años se ha vivido un interés creciente por el uso de composites de matriz termoplástica en aplicaciones industriales, especialmente en la industria del automóvil, debido principalmente a su buen comportamiento a impacto y la posibilidad de reciclaje. Sin embargo, su principal inconveniente es su elevada viscosidad, que dificulta la impregnación de los refuerzos.

El desarrollo de termoplásticos de baja viscosidad, como los basados en un oligómero cíclico de tereftalato de butileno (CBT©), permite la impregnación de los refuerzos mediante TP-RTM.

La seguridad de los vehículos frente al impacto pasa por la previsión de mecanismos de absorción de energía. En el caso de los materiales compuestos, estos son las roturas de fibra y/o matriz, delaminaciones, etc (Savage 2004). La utilización como refuerzos de hilos de SMA (*Shape Memory Alloy*) permite aumentar la capacidad de absorción de energía. El uso de materiales compuestos termoplástico-SMA exige la obtención de leyes de comportamiento, que permitan evaluar, mediante simulación, la capacidad de las estructuras diseñadas ante solicitaciones de *crash*. El carácter viscoelástico de la matriz, hace que dichas leyes sean dependientes de la velocidad de deformación, haciendo necesario su caracterización a velocidades de deformación de hasta  $500 \text{ s}^{-1}$  (Zrida et al. 2010).

## 2. MATERIAS PRIMAS EMPLEADAS

### 2.1 Matriz termoplástica

La matriz termoplástica empleada es la resina CBT®, fabricada por la empresa Cyclics Corporation. El CBT® se presenta a escala microscópica en forma de anillos que, mediante la adición de un cierto porcentaje de catalizador y elevando la temperatura por encima de la de fusión, se rompen comenzando la polimerización, dando lugar a pCBT. En estado fundido, el CBT®, presenta una viscosidad inferior a  $1 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ , lo que permite la impregnación de los refuerzos. Los ensayos de caracterización a tracción, con  $v = 5 \text{ mm/min}$  sobre probetas halterio de  $L_0 = 70 \text{ mm}$ , anchura nominal  $13 \text{ mm}$  y espesor  $3 \text{ mm}$ , han dado como resultado:

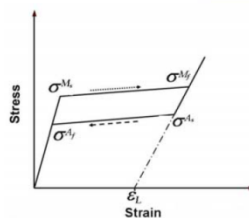
$$E = 2080 \pm 78 \text{ MPa}$$

$$\sigma_y = 52 \pm 1 \text{ MPa}$$

### 2.2 Refuerzos de SMA

Las SMA son aleaciones metálicas que presentan una transformación alotrópica austenita-martensita, inducida por variaciones de temperatura o por tensión. La aleación empleada en este trabajo es un Nitinol, cuya ley de comportamiento, Figura 1, muestra:

- Carga:
  - I. De 0 a  $\sigma^{Ms}$ : elasticidad de la austenita.
  - II. De  $\sigma^{Ms}$  a  $\sigma^{Mf}$ : transformación de la austenita en martensita.
  - III. Después de  $\sigma^{Mf}$ : elasticidad de la martensita.
- Descarga:
  - IV. En  $\sigma^{As}$ : inicio de la transformación de martensita en austenita.
  - V. En  $\sigma^{Af}$ : finalización de la transformación austenítica



**Fig.1. Representación esquemática de la ley de comportamiento del Nitinol para una velocidad cuasi-estática.**

Durante la descarga el material presenta una histéresis importante, lo que lo hace idóneo para amortiguar vibraciones y absorber choques.

Los ensayos de tracción cuasiestático realizados a una velocidad de 5 mm/min han permitido obtener los siguientes resultados (Barcet 2008):

$$E_{\text{austenita}} = 51 \pm 6 \text{ GPa}$$
$$E_{\text{martensita}} = 22 \pm 1 \text{ GPa}$$

### 3. FABRICACIÓN DE PROBETAS pCBT-SMA

La Figura 2 muestra el procedimiento de fabricación TP-RTM (Hoyos 2007):

- La resina CBT© en forma de granulado, es vertida en una rejilla (1).
- El conjunto molde (2), rejilla (1) y sistema de vacío (3) es introducido en una estufa (4).
- En el momento en el que la resina está fundida, se aplica vacío al molde y la resina entra, impregnando los hilos de SMA.

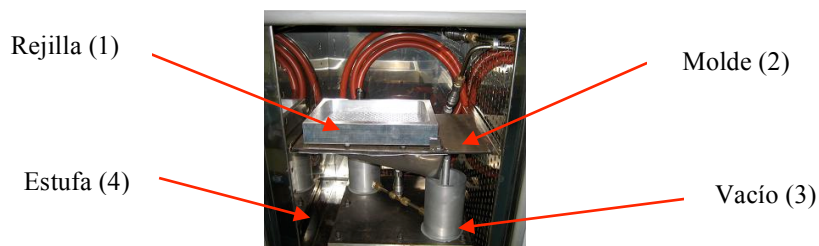


Fig. 2. TP-RTM para fabricar placas de composite pCBT-SMA.

### 4. CARACTERIZACIÓN A IMPACTO DE LAS MATERIAS PRIMAS

Se han realizado ensayos de impacto-tracción en un péndulo CEAST 6454 instrumentado. A partir de las curvas fuerza-tiempo obtenidas, se deducen las leyes de comportamiento del material para diferentes velocidades de deformación (Aretxabaleta 2005). Los valores de fuerza son obtenidos mediante un captador de fuerza, mientras que las deformaciones de la probeta son obtenidas por integración de la curva fuerza-tiempo.

#### 4.1. Caracterización a del pCBT

Se han realizado ensayos con velocidades iniciales de impacto entre 0,35 y 2,06 m/s (Figura 3a), sobre probetas halterio de 25 mm de longitud calibrada. A partir de las curvas F-t obtenidas se han trazado las curvas  $\sigma$ - $\epsilon$  para velocidades de deformación de 5-100 s<sup>-1</sup> (Figura 3b).

Tal y como se puede observar (Figura 3b) el pCBT presenta un parte inicial elástica lineal independiente de la velocidad de deformación hasta un límite elástico de 75 MPa, y una parte plástica dependiente de la velocidad de deformación.

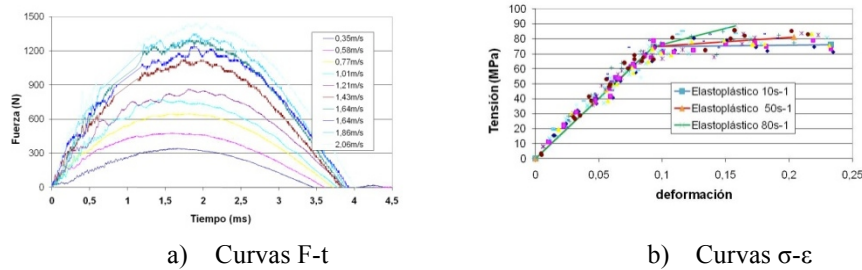


Fig. 3. Curvas de caracterización del pCBT.

#### 4.2. Caracterización a impacto de la SMA

Las tensiones de inicio y fin de la transformación de austenita en martensita, así como la longitud del *plateau* de transformación, dependen de la velocidad de deformación (Zurbitu 2009) (Figura 4). Sin embargo:

- Las tensiones  $\sigma^{Ms}$  y  $\sigma^{Mf}$  se mantienen prácticamente constantes para velocidades de deformación entre 10 y 100  $s^{-1}$ .
- La longitud del *plateau* de transformación prácticamente no varía en los rangos de velocidad de deformación 5 y 100  $s^{-1}$ .

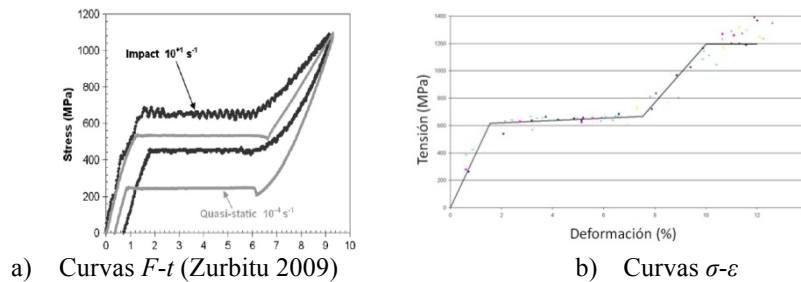


Fig. 4. Caracterización a impacto de los hilos de SMA.

En la Figura 4b, se puede ver la ley de comportamiento de los hilos de Nitinol. A partir de la plastificación de la fase martensítica los resultados muestran una gran dispersión por lo que se ha optado arbitrariamente por limitar el comportamiento lineal de la martensita a una deformación máxima del 10%.

#### 5. LEY DE COMPORTAMIENTO COMPOSITE pCBT-SMA

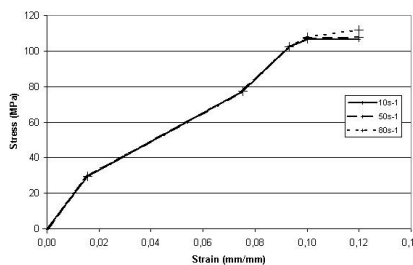
Suponiendo una adherencia perfecta entre fibra y matriz y, a partir de las leyes de comportamiento de la matriz y de los hilos de refuerzo, mediante la utilización de las leyes de mezclas se han evaluado las propiedades elásticas del composite suponiendo un comportamiento de isodeformación independiente de la velocidad de deformación en la dirección longitudinal e isotensión, dependiente de la velocidad de deformación, en la transversal.

En la Figura 5a puede verse la ley de comportamiento en sentido longitudinal de un composite pCBT-SMA con tres hilos de SMA y cantidad de fibra,  $V_f = 2,8\%$ .

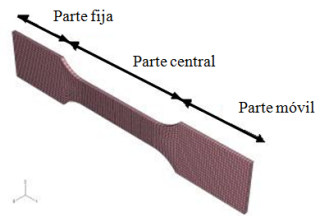
## 6. SIMULACIÓN DE LOS ENSAYOS DE IMPACTO

Se ha simulado el ensayo de impacto mediante Abaqus/Explicit, introduciendo las leyes de comportamiento obtenidas. La probeta se ha modelizado en tres partes (Figura 5b):

- una parte fija, supuesta perfectamente solidaria con la mordaza fija y con un modelo de comportamiento elástico lineal con propiedades de acero,
- una parte central, con una ley de comportamiento elastoplástica dependiente de la velocidad de deformación,
- una parte móvil, supuesta perfectamente unida a la parte móvil, con propiedades de acero y una densidad calculada para tener en cuenta la masa del impactor.

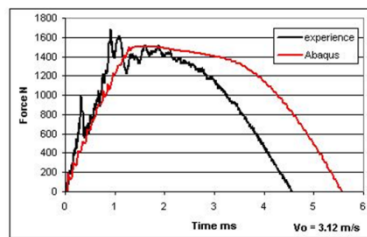


a) Comportamiento pCBT-SMA

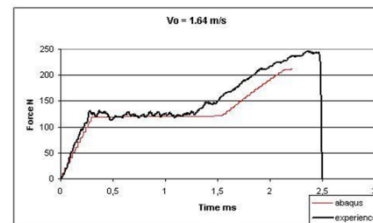


b) Modelo EF del ensayo de impacto

**Fig. 5. Modelización mediante EF del composite pCBT-SMA.**



a) pCBT



b) Hilo de SMA

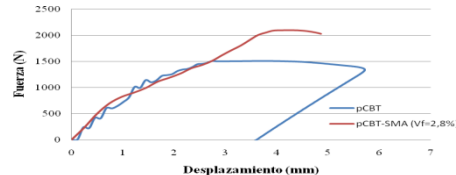
**Fig. 6. Correlaciones  $F-t$ .**

La condición de carga impuesta a la parte móvil ha sido la velocidad inicial de impacto. La Figura 6 muestra la comparación entre las curvas obtenidas (fuerza-tiempo y desplazamiento-tiempo) en los ensayos de impacto-tracción y las simulaciones realizadas. La correlación en el módulo de la fuerza es muy buena. Los tiempos de contacto son menores en el ensayo experimental, síntoma de la existencia de una degradación que no ha sido incluida en el modelo de Elementos Finitos.

En la Figura 7 se puede ver una comparación entre los comportamientos simulados del compuesto con  $V_f=2,8\%$  y de la matriz de pCBT.

La inclusión de los hilos de SMA hace que la fuerza máxima se incremente en un 40%, mientras que el desplazamiento máximo se reduce un 13%. Los niveles de energía

absorbidos por la probeta de pCBT son ligeramente mayores que los del composite, sin embargo, se observa que esto es a costa de que la probeta de pCBT rompa, mientras que la de composite, no.



**Fig. 7. Simulación a impacto ( $v_0 = 3,54$  m/s) del composite pCBT-SMA y del pCBT**

## 7. CONCLUSIONES

La inclusión de hilos de SMA como refuerzo de estructuras termoplásticas permite la absorción de mayores energías de impacto. Así mismo, gracias a su gran deformabilidad, los hilos de SMA mantienen la integridad de la estructura a elevados niveles de deformación. La baja viscosidad del pCBT permite fabricar composites por procesos propios de los termoestables, como el TP-RTM.

La simulación mediante EF permite optimizar la colocación de los hilos de SMA a fin de ajustarse a un patrón definido.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer al Ministerio de Educación y Ciencia (SIMPA TRA 2005–09318–C02–01 TAIR) y al Gobierno Vasco (SISMA S-PE06MU06 y ACTIMAT IE05-150) su apoyo en la realización de este trabajo.

## REFERENCIAS

- ARETXABALETA, L., AURREKOETXEA, J., URRUTIBEASCOA, I. y SANCHEZ-SOTO, M. (2005). Characterisation of the impact behaviour of polymer thermoplastics. *Polymer Testing*, 24, pp. 145-151
- BARCET, V. (2008). Caractérisation à l'impact en traction d'un composite à matrice thermoplastique renforcé par des fils d'alliage à mémoire de forme. *Rap. d'Stage ECN*.
- FLORES, I., ZURBITU, J., ARETXABALETA, L., CASTILLO, G., AURREKOETXEA, J., URRUTIBEASCOA, I. (2008). Constitutive model taking into account the strain rate for uniaxial NiTi SMA under low velocity impact conditions. *Smart Materials and Structures* 17, 065033 (7pp)
- HOYOS G., (2007). Diseño del proceso de transformación para materiales compuestos de matriz termoplástica. *Proyecto Fin de Carrera EPS Mondragon Unibertsitatea*.
- SAVAGE, G., BOMPHRAY, I., OXLEY, M., (2004). Exploiting the fracture properties of carbon fibre composites to design lightweight energy absorbing structures. *Engineering Failure Analysis* 11, pp. 677–694
- ZRIDA, M., LAURENT, H., GROLLEAU, V., RIO, G., KHLIF, M., GUINES, D., MASMOUDI, N., BRADAI C., (2010). High-speed tensile test on a polypropylene material, *Polymer Testing* 29, pp. 685-692.
- ZURBITU, J., KUSTOV, S., CASTILLO, G., ARETXABALETA, L., CESARI, E., AURREKOETXEA, J. (2009). Instrumented tensile–impact test method for shape memory alloy wires. *Materials Science & Engineering A* 524, pp 108-111



## **Nanocomposites de resina epoxi y montmorillonita. Efecto del tratamiento de organofilización con un tensioactivo catiónico**

**A.Valea, F.J. Juanes, J.C. Miguez, B. González, M.L. González**

Departamento de Ingeniería Química y del Medio Ambiente. EUITI de Bilbao  
Universidad del País Vasco UPV-EHU.

### **RESUMEN**

En este trabajo se ha utilizado una resina DGEBA de baja viscosidad que se ha formulado con dos tipos de endurecedores, uno de tipo amida (GENAMID) y otro del tipo amina aromática (m-PDA). Se han realizado los estudios cinéticos de ambos procesos de curado a través de curvas calorimétricas DSC obtenidas con diferentes programas de temperaturas utilizando un método de cinética libre. Se han sintetizado materiales (nano)compuestos con montmorillonita sódica y con montmorillonita organofilizada por intercambio iónico con el tensioactivo bromuro de dodeciltrimetilamonio con el fin de analizar el efecto de la organofilización en las propiedades del nanocomposite. Se han realizado ensayos mecánicos de tracción, impacto y de análisis térmico DSC, TGA y DMA. El análisis de estas propiedades ha permitido concluir que el tratamiento de organofilización de la montmorillonita por intercambio iónico llevado a cabo permite mejorar las propiedades de la resina epoxi con cantidades de carga adicionada del orden de 1phr.

### **1. INTRODUCCIÓN**

Las mejores propiedades mecánicas de un material se consiguen cuando la resina se combina con refuerzos o cargas de naturaleza complementaria dando lugar a un composite. Es conocido que cuando se utilizan cargas de tamaño nanométrico se logran mejorar las propiedades con muy poca cantidad de carga adicionada, con la ventaja de que pueden no afectar a la transparencia del material.

La montmorillonita es un tipo de arcilla que por su estructura laminar puede originar composites que responden a tres tipos de morfología: a) puede incorporarse como carga dando lugar a un composite convencional, b) penetrar la resina en los espacios interlaminares obteniéndose un nanocomposite intercalado y/o c) lograr la total exfoliación de las láminas de la MMT dando lugar a un nanocomposite exfoliado. En la elaboración de los nanocomposites resina / montmorillonita, intercalados y exfoliados, no es suficiente con conseguir una buena compatibilidad entre la resina y las cargas para obtener una buena dispersión sino que, además, es necesario producir un aumento en el espacio interlaminar de la montmorillonita.

En este trabajo se ha utilizado una montmorillonita que contiene cationes  $\text{Na}^+$  en los espacios interlaminares. Si se somete a la montmorillonita a un intercambio iónico de los iones  $\text{Na}^+$  por cationes más grandes e hidrofóbicos será posible, por un lado aumentar el espacio interlaminar y por otro lado hacer las superficies interlaminares más compatibles con la resina epoxi. Para llevar a cabo el intercambio iónico suelen utilizarse tensioactivos catiónicos con cadenas hidrocarbonadas relativamente grandes y compatibles con la resina matriz. Una vez realizado el intercambio, los cationes del tensioactivo pueden adoptar diferentes conformaciones (vertical, tumbada, etc.) en el espacio interlaminar y no todas son igualmente efectivas para lograr los objetivos deseados. El tamaño y estructura molecular del catión tensioactivo será el que determine, por tanto, la eficacia del proceso que denominaremos de organofilización y separación de los espacios interlaminares.

En este trabajo se ha utilizado una resina DGEBA de baja viscosidad y se ha formulado con dos tipos de endurecedores; uno de tipo amida (GENAMID) y otro de tipo amina aromática (m-PDA). Se han realizado los estudios cinéticos de ambos procesos de curado a través de curvas calorimétricas DSC obtenidas con diferentes programas de temperaturas y utilizando un método de cinética libre. Se han caracterizado las propiedades mecánicas y térmicas de las resinas curadas obtenidas. Para realizar el intercambio iónico se ha utilizado bromuro de dodeciltrimetilamonio. Se han sintetizado materiales compuestos con montmorillonita de sodio y con montmorillonita organofilizada por intercambio iónico, con diferentes composiciones en arcilla con el fin de analizar el efecto de la organofilización en las propiedades del nanocomposite. Se han realizado ensayos mecánicos de tracción e impacto y térmicos, calorimétricos DSC, TGA y DMA.

## 2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

La resina epoxi utilizada ha sido una DGEBA de fórmula empírica  $(\text{C}_{21} \text{H}_{24}\text{O}_4)_n$  suministrada por Ciba-Geigy de nombre comercial Araldite GY 250 cuyo índice epoxi ha sido 185. Se han utilizado dos tipos de endurecedores, uno de tipo amida cuyo nombre comercial es GENAMID y la meta-fenilendiamina (mPDA) de peso molecular 108 D y  $T_m = 63^\circ\text{C}$  de Merck.

La nanocarga ha sido montmorillonita de sodio (MMT) de Aldrich. Se ha determinado su CEC utilizando el método convencional  $\text{NH}_4\text{-Na}$  dando un valor de 99,64 meq/100g. Para realizar el intercambio iónico se ha utilizado el bromuro de dodeciltrimetilamonio (DTAB), tras el tratamiento se obtiene la montmorillonita organofilizada (MMTO).

Los estudios cinéticos de los procesos de curado se han realizado en base a varias curvas DSC obtenidas con diferentes programas de temperatura en un equipo DSC de Mettler Toledo DSC 822 utilizando un software de cinética libre de Vyazovkin.

El moldeo y curado se ha realizado entre dos placas de vidrio con separación controlada siguiendo las condiciones de curado definidos a través de los estudios cinéticos previos. En la tabla 1 se representan las diferentes formulaciones que se han utilizado en las diferentes etapas del proceso:

Muestra	Resina/Endurecedor	Endurecedor	MMT (phr)	MMTO(phr)
1	1/1	GENAMID		
2	5/4	m.PDA		
3	5/5	m-PDA		
4	5/6	m-PDA		
3MMT.5	5/5	m-PDA	0,5	
3MMT 1	5/5	m-PDA	1	
3MMT1.5	5/5	m-PDA	1,5	
3MMTO.5	5/5	m-PDA		0,5
3MMTO 1	5/5	m-PDA		1
3MMTO1.5	5/5	m-PDA		1,5

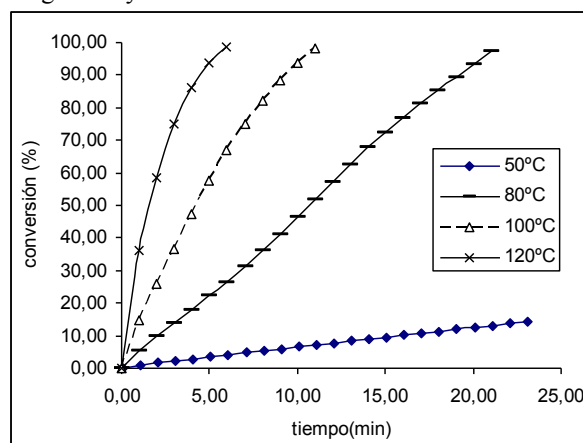
**Tabla 1. Formulaciones para optimizar la relación Resina /Endurecedor.**

La caracterización de los materiales sintetizados se ha realizado a través de ensayos mecánicos de tracción en una máquina universal de ensayos Ibertest y los de impacto Charpy en un equipo Jaume Bot i Riera. Los análisis térmicos se han llevado a cabo con un DSC Mettler Toledo DSC 822, la termogravimetría se ha realizado en un equipo TGA de Mettler Toledo TGA/SDTA 851 y el DMA sobre un TA Instruments Q800.

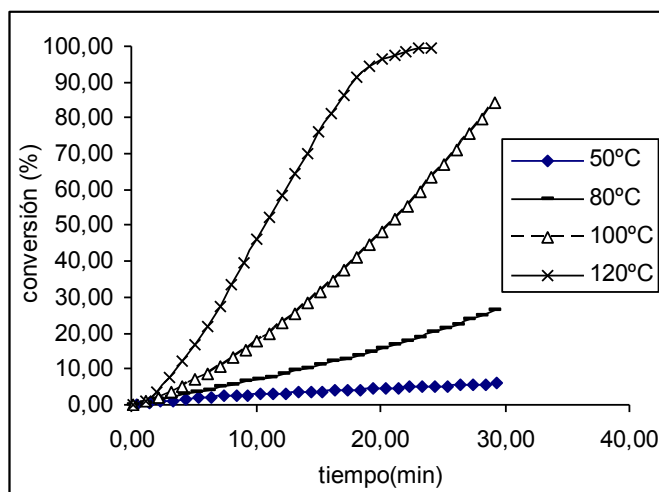
### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Con las tres primeras muestras 1, 2 y 3 se trata de determinar la relación estequiométrica Resina /Endurecedor que conduce a un mayor grado de reticulación. Esto se ha determinado a través de las curvas DMA a 2°C/min y 1 Hz de frecuencia. Los valores de la Tg obtenidos para las tres formulaciones estudiadas han sido de 95°C; 116°C y 109°C para las relación en equivalentes 5/4; 5/5 y 5/6 respectivamente.

El estudio cinético del curado de la resina con los dos endurecedores propuestos han conducido a las curvas teóricas de transformación-tiempo-temperatura que se representan en las figuras 1 y 2.

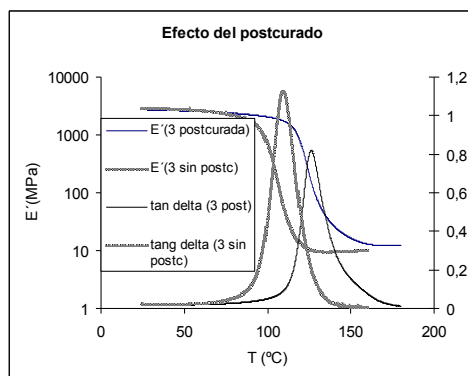


**Fig. 1. Curvas t-t-T deducidas para el sistema curado con el endurecedor GENAMID utilizando el método de cinética libre de Vyazovkin.**



**Fig. 2. Curvas t-t-T deducidas para el sistema curado con el endurecedor m-PDA utilizando el método de cinética libre de Vayzovkin.**

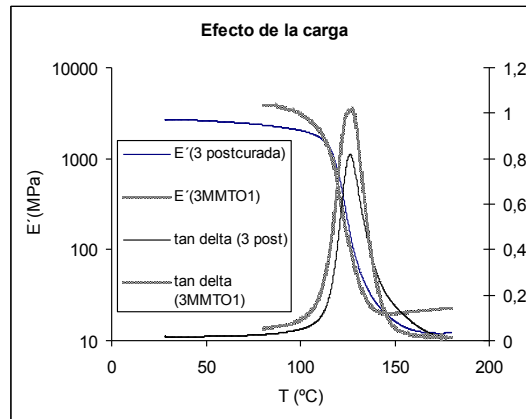
El resto de los estudios se han realizado con el endurecedor m-PDA. Con la relación Resina/m-PDA = 5/5 y llevado a cabo el proceso de curado en dos etapas, deducidas a partir de las curvas t-t-T. Se ha realizado un postcurado a 150°C para analizar el efecto sobre las propiedades del material. En la figura 3 se refleja el efecto del postcurado sobre las propiedades  $E'$ ,  $\tan \delta$  y  $T_g$  determinadas en los ensayos DMA.



**Fig. 3. Curvas DMA de la variación de  $E'$ ,  $\tan \delta$  y  $T_g$  para la resina homopolimera con y sin postcurado.**

En la figura 3 puede observarse que así como en el valor de  $E'$  no parece tener mucha influencia el postcurado si lo tiene sobre la  $T_g$ , que aumenta desde 109°C hasta 126°C.

En la figura 4 se representan las curvas DMA de la resina homopolimera y del (nano)composite, que hemos denominado 3MMTO1 en la tabla 1, con el fin de analizar el efecto de la incorporación de la carga organofilizada sobre las propiedades DMA.



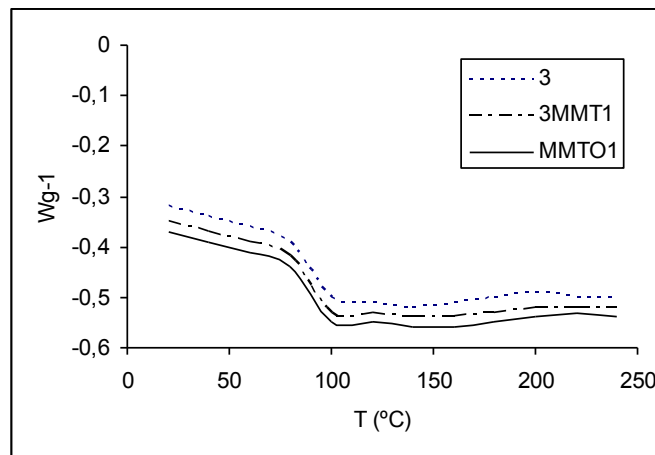
**Fig. 4. Curvas DMA de variación del módulo  $E'$ ,  $\tan \delta$  y  $T_g$  para la resina homopolímera y el nano(composite) 3MMTO ambas postcuradas a 150°C.**

En la figura 4 se observa que la introducción de 1 phr de montmorillonita organofilizada produce un aumento del 65 % en el módulo de almacenamiento, sin embargo, el valor de la  $T_g$  no se modifica por la presencia de la carga, dado que es una propiedad de la matriz. Cuando se realiza el mismo estudio para la carga de montmorillonita sin organofilizar se ha podido observar que el módulo prácticamente no cambia respecto al de la resina homopolímera, de lo que puede deducirse que el tratamiento de intercambio iónico de la MMT aumenta el área interfacial resina/carga y mejora la compatibilidad. En la tabla 2 se relacionan los resultados de ensayos de tracción y DMA

Muestra	Ensayos de tracción			Ensayos DMA	
	E(MPa)	R (MPa)	$\Delta l/l$ (%)	$E'$ (MPa) $T < T_g$	$E'$ (MPa) $T > T_g$
3	3847	48	2,96	2092	11,79
3MMT.5	4020	49	2,18		
3MMT1	3964	45	2,07	2208	12,36
3MMT1.5	4023	45	1,67		
3MMTO.5	4178	40	1,79		
3MMTO1	4186	46	1,58	3675	20,38
3MMTO1.5	4296	47	1,76		

**Tabla 2. Resultados de los ensayos de tracción y DMA.**

En la tabla 2 puede observarse que en los (nano)composites en los que se ha incorporado la carga organofilizada se observan los mayores valores de ambos, módulos elástico  $E$  (tracción) y de almacenamiento  $E'$  en todo el intervalo de temperaturas y una disminución en el alargamiento. El módulo elástico aumenta al aumentar el contenido en carga, lo que de nuevo puede interpretarse con una buena disgregación de la carga en la resina. La incorporación de carga bien compatibilizada con la resina suele producir en las curvas DSC transiciones vítreas con relajación. En la figura 5 se representan tres curvas DSC de tres materiales formulados sin carga y con carga modificada y sin modificar.



**Fig. 5. Curvas DSC de los materiales resina homopolímera, y de los (nano)composites sintetizados con 1 phr de MMT y MMTO, sin postcurado.**

Como era de esperar, se observa que no hay variación en el valor de la Tg en las muestras, sin embargo, durante la transición vítrea en el (nano)composite formulado con la MMTO aparece un pico de relajación más pronunciado asociado a grados de libertad en las interfases compatibilizadas.

#### 4. CONCLUSIONES

El tratamiento de organofilización de la montmorillonita por intercambio iónico con el tensioactivo bromuro de dodeciltrimetilamonio permite mejorar las propiedades de la resina epoxi tipo DGEBA con una cantidad de carga adicionada del orden de 1phr.

#### AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer a la Universidad del País Vasco UPV-EHU, las ayudas recibidas para realización de este trabajo.

#### REFERENCIAS

- VYAZOVKIN S, (2006) "Model of free kinetics. Staying free of multiplying entities without necessity". The Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Vol 83.
- KAUFHOLD S, (2006) Comparison of methods for the determination of the layer charge density (LCD) of montmorillonite " Science Direct Applied Clay Science 34.

## **New materials for RFID tagging of people and metallic objects**

**C. Ortiz,**

Fundación ITMA, Parque Tecnológico de Asturias, 33428, Llanera, Spain

**M. Suárez,**

Fundación ITMA, Parque Tecnológico de Asturias, 33428, Llanera, Spain  
Department of Nanostructured Materials, Centro de Investigación en Nanomateriales y Nanotecnología (CINN). Principado de Asturias – Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC) – Universidad de Oviedo (UO). Parque Tecnológico de Asturias, 33428 Llanera, (Asturias), Spain.

**L. Andrés, N. Campos,**

Fundación ITMA, Parque Tecnológico de Asturias, 33428, Llanera, Spain

**S. Ver Hoeye, E. de Cos, M. Fernández, C. Vázquez, R. Cambor, G. Hotopan, R. Hadarig, F. Las Heras,**

University of Oviedo, Department of Electrical Engineering, E-33203 Gijón, Spain

**J. L. Menéndez,**

Department of Nanostructured Materials, Centro de Investigación en Nanomateriales y Nanotecnología (CINN). Principado de Asturias – Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC) – Universidad de Oviedo (UO). Parque Tecnológico de Asturias, 33428 Llanera, (Asturias), Spain.

**S. García-Caso**

Treelogic, Parque Tecnológico de Asturias, 33428, Llanera, Spain

### **ABSTRACT**

Polymer-ceramic flexible tags composed by ethylene vinyl acetate (EVA) and  $\text{SrTiO}_3$  have been obtained by extrusion and subsequent forming. TGA and DSC analysis were carried out on the composites in order to study their chemical properties. The dispersion of the ceramic particles into the polymer matrix was studied by FE-SEM. The electrical parameters of the samples were measured with a broadband probe 02-20 GHz. A flexible material with a value of the dielectric constant close to 11 was developed for using in RFID applications.

### **1. INTRODUCTION**

The identification of people and the monitoring of their medical history is still an issue of great interest today in our society. Radio Frequency Identification (RFID) is one of the types of automatic identification procedures. In RFID systems, a reader communicates to a transponder with an attached microchip that carries data and, in some systems, processes data[1]. Actually, RFID systems exist to provide information about people, animals, goods, and products in transit[2]. When RFID tags are used for the identification of people or metallic objects, the influence of the object on which the

tag is attached on its performance, can be reduced through the design of RFID tags implemented on Perfect Magnetic Conductors (PMC).

RFID tags with PMCs, require substrates that meet strict requirements in terms of their electromagnetic, mechanical and chemical parameters, that is they should be flexible, biocompatible and with high dielectric constant. The synthesis of new materials for developing PMC designs with high performance becomes necessary since current ones do not fulfill all these requirements. Nowadays, the major barrier in the implementation of RFID is the high cost of the system due to the existing conformal antennas is still printed on rigid laminate substrates with curved shapes[4]. Polymers are rapidly getting important among materials for this kind of applications whether used in pure form or combined with ceramic powders. In the present work, polymer-ceramic flexible tags containing ethylene vinyl acetate (EVA) and  $\text{SrTiO}_3$  were synthesized. Using the optimized substrate and Perfect Magnetic Conductors (PMC) design, a high performance RFID tag was obtained.

## 2. EXPERIMENTAL PROCEDURE

Polymer-ceramic flexible tags containing ethylene vinyl acetate (EVA) and different percentages of  $\text{SrTiO}_3$  (4-60% v/v) (Sigma Aldrich) were synthesized by extrusion at 130°C for 3 minutes and subsequent forming. The mixing ratio of ceramic powder to EVA is volume based ratio and it was defined as:

$$v\% = \frac{\frac{m_{\text{ceramic}}}{\rho_{\text{ceramic}}}}{\frac{m_{\text{ceramic}}}{\rho_{\text{ceramic}}} + \frac{m_{\text{EVA}}}{\rho_{\text{EVA}}}} \times 100 \quad (1)$$

The chemical characteristics of the different compositions were characterized by Thermogravimetric (Mettler Toledo, TGA/DSC Start System) and Differential Scanning Calorimetric analysis (Mettler Toledo, DSC823e). Structural characteristics of the composites were investigated using a FTIR spectrometer (Nicolet 6700) in the range of 400–4000  $\text{cm}^{-1}$  by the KBr pellet method. The microstructure was analyzed by Field Emission Scanning Electron Microscopy (FESEM). The electrical parameters (permittivity and loss tangent) of polymer-ceramic composites were measured with a broadband probe 0.2-20 GHz after depositing a layer of copper on the surface of the samples by Physical Vapour Deposition (PVD).

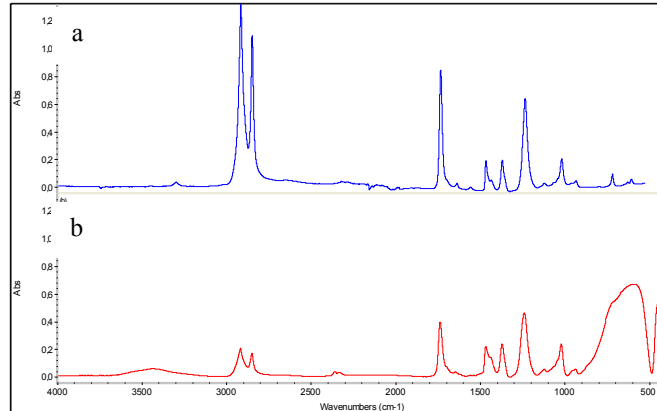
## 3. RESULTS AND DISCUSSION

Flexible tags based on polymer and ceramic composites were obtained. Ethylene Vinyl Acetate was chosen as the polymer since it is similar to an elastomeric material in terms of softness and flexibility and it is biocompatible with the body[4]. In order to achieve a higher dielectric constant, ceramic powders were introduced into the polymer matrix during the extrusion process.

Figure 1 shows the FT-IR absorption spectra for the pure polymer (a) and the composite prepared with 25% v/v  $\text{SrTiO}_3$  (b). In the case of EVA sample three groups are observed: 2700-3100  $\text{cm}^{-1}$  belong to the C-H absorption bands indicating the presence

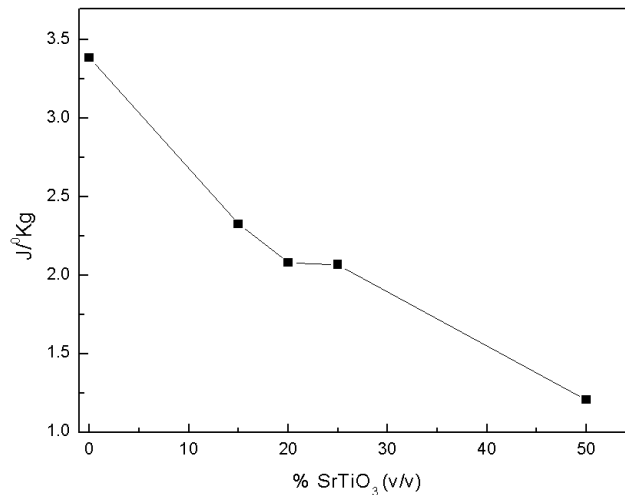


of a polymeric association of antisymmetric and symmetric  $\text{CH}_2$  stretching bands. The band absorptions at  $1740$  and  $1237\text{ cm}^{-1}$  belong to carbonyl ( $\text{C}=\text{O}$ ) and the carboxyl ( $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ ) stretch, respectively. The peaks between  $1300$  and  $1500\text{ cm}^{-1}$  correspond to the  $\text{C}-\text{H}$  stretching bands. A  $\text{Sr}-\text{O}$  stretching band is seen in the composite spectra at  $596\text{ cm}^{-1}$  which is not visible in the pure spectra, indicating the presence of  $\text{SrTiO}_3$  particles into the polymer matrix.



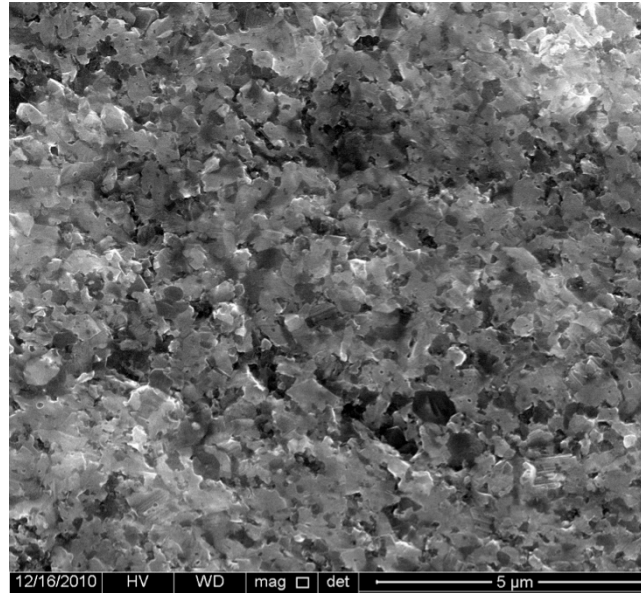
**Fig. 1.** FT-IR spectra of EVA (a) and EVA-SrTiO<sub>3</sub> (25%v/v) composite (b)

Figure 2 shows the specific heat ( $\text{J}^\circ\text{C}$ ) curve obtained from the DSC curves belong to the EVA with different percentages of  $\text{SrTiO}_3$ . According to the results, the enthalpy of the process due to the state change of the polymer is lower since the amount of EVA is decreasing as the content of ceramic component is increasing.



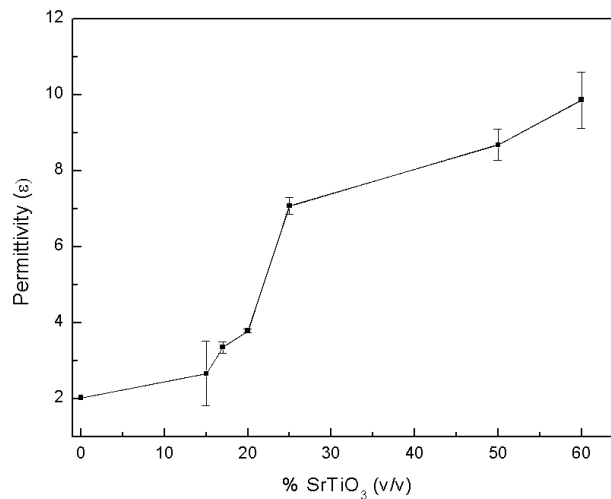
**Fig. 2.** Specific heat vs %  $\text{SrTiO}_3$

FE-SEM image of the morphology of the composite EVA + 50%wt  $\text{SrTiO}_3$  is shown in Figure 3. No macro-phase separation took place in the sample, which indicates the homogeneous dispersion of the  $\text{SrTiO}_3$  ceramic particles in the EVA polymer domain.



**Fig. 3.** FE-SEM microstructure of  $\text{SrTiO}_3$  particles covered by the polymer.

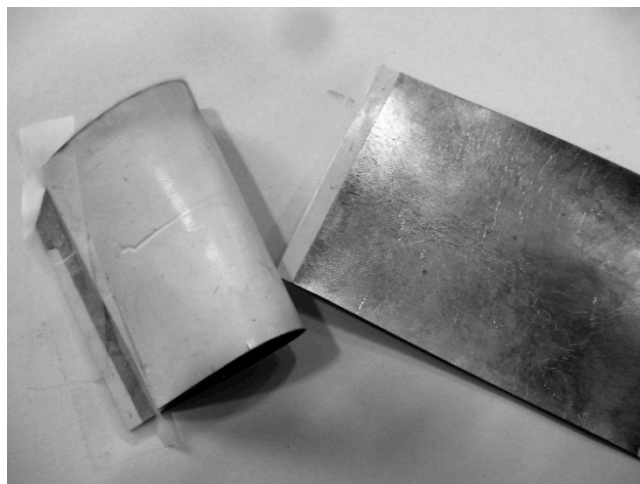
To be able to design PMCs on the substrates, their electrical parameters (permittivity and loss tangent) have been measured with a broadband probe 0.2 -20 GHz as well as with a high precision split cylinder probe at 10 GHz. The values of the permittivity of EVA+ $\text{SrTiO}_3$  composites at 864 MHz are shown in Figure 4.



**Fig. 4.** Dielectric constant vs %  $\text{SrTiO}_3$

According to the effective medium theories an increase in the dielectric constant is expected with a higher concentration of  $\text{SrTiO}_3$ . According to Figure 4, a linear behavior with the concentration of  $\text{SrTiO}_3$  is shown which indicates homogeneity in the processing.

In Figure 5, the flexibility of the polymer-ceramic composites is shown. This flexibility is linked to the good covering of the  $\text{SrTiO}_3$  particles for the polymer matrix.



**Fig. 5. Photograph of polymeric-ceramic flexible tags for using in RFID.**

#### 4. CONCLUSIONS

Polymer-ceramic flexible tags composed by ethylene vinyl acetate (EVA) and  $\text{SrTiO}_3$  have been obtained by extrusion and subsequent forming. The good covering of the ceramic particles for the polymer matrix allows obtaining a material with a high flexibility. The composite composed by EVA + 60%  $\text{SrTiO}_3$  (v/v) show a value of dielectric constant over 10, which opens the possibility to use them as substrates for RFID applications.

#### ACKNOWLEDGEMENTS

The authors acknowledge the FICYT for funding through project MATID (PEST08-02).

#### REFERENCES

- [1] Finkenzeller, K. (2003) RFID Handbook: Fundamentals and Applications in Contactless Smart Cards and Identification, Second Edition. (Ed. John Wiley & Sons Inc.) pp. 2-7.
- [2] Bansal, R. (2003) Coming soon to a Wal-Mart near you. *IEEE Antennas Propag. Mag.*, 45, pp. 105-106.
- [3] Yijun Zhour, B.S. (2009) Polymer-Ceramic composites for Conformal Multilayer Antenna and RF Systems. (phD) pp. 7-38. The Ohio State University.
- [4] Langer, R., Brem, H., Tapp, D. (1981) Biocompatibility of polymeric delivery systems for macromolecules. *J. Biomed. Mater. Res.*, 15, pp. 267-277.



## Caracterización mecánica de espumas rígidas multifuncionales de poliuretano

M. Antunes, A. Cano, V. Realinho, D. Arencón, J.I. Velasco

Centre Català del Plàstic, Departament de Ciència dels Materials i Enginyeria  
Metal·lúrgica, Universitat Politècnica de Catalunya, España.

### RESUMEN

En el presente trabajo se prepararon y caracterizaron espumas de poliuretano con refuerzo multi-escalar combinando concentraciones variables de arcilla organofílica (montmorillonita) y de lana de esparto, con el propósito de desarrollar espumas rígidas multifuncionales. La incorporación de montmorillonita contribuyó a favorecer la espumación y la formación de estructuras celulares más finas y homogéneas, resultando en espumas con esfuerzos de colapso a compresión inferiores a los obtenidos para las espumas de poliuretano. Sin embargo, un análisis comparativo frente a la densidad relativa, demuestra que las propiedades mecánicas de ambas series de espumas siguen una única tendencia común. La combinación de lana de esparto y montmorillonita contribuyó a reducir aún más el tamaño celular, promoviendo simultáneamente la apertura parcial de las celdas, lo que resulta en espumas con esfuerzos de colapso inferiores.

### 1. INTRODUCCIÓN

Las espumas rígidas de poliuretano (PUR) abarcan un importante mercado dentro de los materiales poliméricos celulares, estando su uso muy extendido como núcleo en estructuras tipo sándwich (Lee et al. 2005). Debido a una buena combinación de propiedades específicas, algunas de sus principales aplicaciones se encuentran en los sectores de la construcción y automoción (Eaves 2004). En el primero se usan para el sellado de puertas y ventanas, en ocasiones en combinación con pieles externas de madera o metal. También se emplean en elementos de protección en automóviles y trenes, donde actúan como absorbedores de impacto. Las espumas de PUR se obtienen por la reacción de isocianato con polioles que, en función de su formulación, regulan las propiedades del material. La espumación se consigue gracias a la formación *in-situ* del agente espumante ( $\text{CO}_2$ ) durante la reacción de polimerización, dando lugar a espumas entrecruzadas. En función de las proporciones y características de los componentes, se pueden conseguir espumas con diferentes densidades y estructuras celulares y, por ende, propiedades variables. Además, resulta sencillo incorporar refuerzos, al ser líquidos a temperatura ambiente los componentes básicos para su formulación (Silva et al. 2010).

La incorporación de refuerzos nanométricos, o la combinación de estos con otros refuerzos fibrosos micrométricos, podría solucionar el problema asociado a la reducción de las propiedades mecánicas al espumar el material. De entre los refuerzos comúnmente empleados destaca por encima de todos la fibra de vidrio por su bajo coste. Sin embargo, se ha dado importancia en los últimos años al desarrollo de espumas modificadas con cargas funcionales nanométricas. Principalmente, se ha considerado la incorporación de silicatos laminares de tipo montmorillonita (Kim et al. 2010),

nanosílice (Nikje et al. 2010), así como nanofibras y nanotubos de carbono (Liang et al. 2010; Dolomanova et al. 2011). Se ha comprobado que la incorporación de tales nanorefuerzos puede resultar en mejoras en la estabilidad térmica y en las propiedades mecánicas de las espumas. Además del eventual refuerzo micromecánico, en función de las propiedades físicas de los refuerzos incorporados, se pueden introducir características únicas en la espuma, tales como una elevada conductividad térmica o eléctrica. Se ha igualmente demostrado que las arcillas nanométricas pueden actuar incrementando el contenido de celdas abiertas de las espumas, mejorando sus propiedades acústicas (Harikrishnan et al. 2007).

Asimismo, existe un gran interés en el desarrollo de nuevos materiales compuestos poliméricos más sostenibles y ecológicos reforzados con fibras, tejidos o lana obtenidos a partir de fuentes renovables, principalmente de naturaleza celulósica. Estos refuerzos celulósicos presentan importantes ventajas además de su carácter renovable, tales como un reducido coste, buenas propiedades de aislamiento térmico y acústico, así como una buena combinación de módulo elástico a flexión y tracción (Satyanarayana et al. 2009). El esparto, un material de naturaleza celulósica que se puede encontrar en forma de lana, paja o fibra, obtenido a partir de la planta *Stipa tenacissima*, ha sido considerado recientemente como una posible alternativa. Aunque comúnmente se emplee en la producción de papel de buena calidad debido a una elevada concentración de celulosa (33-38%), recientemente se ha usado en compuestos poliméricos en forma de fibra (Belhassen et al. 2009). El esparto se puede usar igualmente en forma de lana, obtenida inicialmente por secado de manojos extraídos directamente de la planta, fermentándolos en agua durante varios días y, por último, procediendo a un proceso de majado mecánico, que mejora su flexibilidad y facilita su preparación. Con estas consideraciones en mente, se prepararon espumas rígidas de PUR con concentraciones variables de montmorillonita y lana de esparto, con el objetivo de desarrollar nuevas espumas multifuncionales con propiedades hechas a medida.

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

### 2.1 Materiales

Un sistema bi-componente formulado para la preparación de espumas rígidas de PUR de media-alta densidad fue suministrado por *BASF Poliuretanos Iberia S.A.*, en que el poliol tiene el nombre de Elastolit D 8241, con una viscosidad de 1030 mPa.s y una densidad de 1.06 g/cm<sup>3</sup>, ambas medidas a 25 °C, y el isocianato el nombre de IsoPMDI 92410, un difenilmetano-diisocianato modificado, con una viscosidad de 550 mPa.s a 25 °C y una densidad de 1.23 g/cm<sup>3</sup>. Ambos componentes se encuentran en estado líquido a temperatura ambiente. Se empleó una montmorillonita (MMT) modificada orgánicamente con diestearil dimetil cloruro de amonio (Nanofil SE 3000, de la empresa *Süd-Chemie*), con una densidad de 1.8 g/cm<sup>3</sup> y superficie específica de 700 m<sup>2</sup>/g. La lana de esparto fue suministrada por *Procosur S.L.* En la Tabla 1 se presenta la composición de los compuestos y respectivas densidades.

Código material	MMT (% en peso)	Esparto (% en peso)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )
PUR	-	-	1.23
PUR-MMT	1 – 15	-	1.23 – 1.34
PUR-esparto	-	38 – 65	1.34 – 1.42
PUR-esparto-MMT	2 – 10	38 – 46	1.36 – 1.45

**Tabla 1. Composición de los compuestos sólidos y respectivas densidades.**

## 2.2 Proceso de espumación

Las espumas rígidas de PUR fueron preparadas vertiendo inicialmente el polioli e isocianato en un molde abierto, mezclando ambos componentes, y cerrando el molde con una tapa, permitiendo en simultáneo la polimerización y espumación del PUR (Figura 1). En el caso de las espumas con MMT, ésta fue pre-mezclada con el polioli previamente al vertido de este junto con el isocianato. Para la preparación de las espumas con esparto, se colocó la lana de esparto en el molde antes del vertido de ambos componentes. Después de la etapa de polimerización y espumación del PUR dentro del molde cerrado, se retiró la tapa y se desmoldeó la espuma.

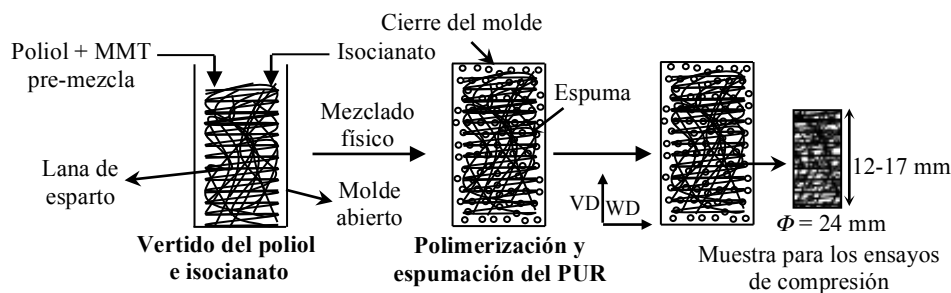


Fig. 1. Esquema del proceso de espumación.

## 2.3 Técnicas de caracterización

La densidad de los compuestos y espumas fue determinada según la norma ISO 845. La estructura celular fue analizada usando un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-5610. Tanto el tamaño de celda ( $\phi$ ) como la densidad celular ( $N_f$ ) fueron determinados usando el método de las intersecciones (Sims y Khunniteekool 1994). Se consideraron dos tamaños de celda según la dirección de espumación;  $\phi_{VD}$  y  $\phi_{WD}$ . La relación de aspecto ( $AR$ ) fue determinada como el cociente entre ambos ( $AR = \phi_{VD}/\phi_{WD}$ ). El contenido de celdas abiertas ( $O_v$ ) fue estimado para cada espuma según la norma ISO 4590 usando un picnómetro de aire. Los ensayos de compresión fueron realizados en muestras cilíndricas con 24 mm de diámetro y espesor variable entre 12 y 17 mm en una máquina de ensayos Galdabini SUN 2500 con una célula de carga de 25 kN a una velocidad constante de 5 mm/min (ISO 844). El esfuerzo de colapso a compresión ( $\sigma_c$ ) fue calculado a partir de las curvas de tensión-deformación obtenidas. La energía absorbida hasta colapso fue determinada por integración directa de dichas curvas.

## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 3.1 Caracterización celular

En la Tabla 2 se presentan los valores de los principales parámetros de caracterización celular de las espumas de PUR. Asimismo, en la Figura 2 se muestran micrografías representativas de las espumas de PUR, PUR-MMT, PUR-esparto y PUR-esparto-MMT.

En primer lugar, cabe decir que las espumas de PUR de 0.43 y 0.38 de densidad relativa fueron previamente comprimidas, lo que permite explicar su relación de aspecto inferior a la unidad. Sin esta compresión previa, la estructura celular típica de las espumas de PUR es mayoritariamente isotrópica de celda cerrada (ver Figura 2(a)).

Código material	Densidad relativa	$\phi_{VD}$ ( $\mu\text{m}$ )	$\phi_{WD}$ ( $\mu\text{m}$ )	AR	$N_f$ (celdas/ $\text{cm}^3$ )	$O_v$ (%)
PUR	0.43	$175 \pm 9$	$260 \pm 13$	0.7	$1.1 \times 10^5$	-
	0.38	$212 \pm 5$	$298 \pm 1$	0.7	$9.4 \times 10^4$	-
	0.21	$239 \pm 29$	$216 \pm 13$	1.1	$4.6 \times 10^5$	11
PUR-MMT	0.23	$147 \pm 2$	$126 \pm 1$	1.2	$1.9 \times 10^6$	12
	0.13	$130 \pm 2$	$103 \pm 9$	1.3	$6.7 \times 10^6$	14
PUR-esparto	0.25	$46 \pm 2$	$63 \pm 3$	0.7	$2.7 \times 10^7$	-
	0.09	$122 \pm 6$	$119 \pm 6$	1.0	$8.8 \times 10^6$	20
PUR-esparto-MMT	0.25	$44 \pm 2$	$45 \pm 2$	1.0	$8.1 \times 10^7$	30
	0.09	$86 \pm 9$	$92 \pm 0$	0.9	$4.6 \times 10^7$	21

Tabla 2. Resultados de la caracterización celular de las espumas.

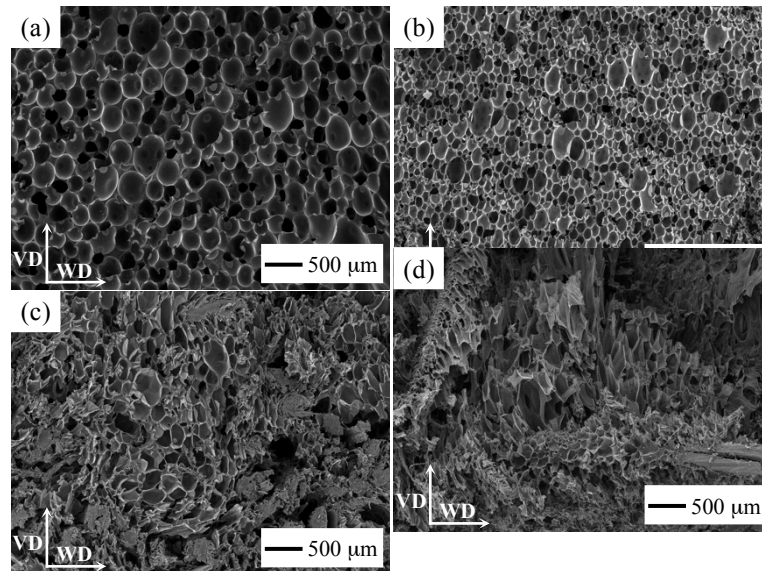


Fig. 2. Micrografías de espumas de (a) PUR, (b) PUR-MMT (15% MMT), (c) PUR-esparto y (d) PUR-esparto-MMT (2% MMT).

La incorporación de MMT posibilitó la obtención de espumas de menor densidad relativa con una estructura celular más fina y homogénea (40% de reducción en tamaño de celda comparativamente con las espumas de PUR para porcentajes de MMT del 1% en peso – véase Figura 2(b)), sobre todo debido a un efecto de nucleación heterogénea de las celdas por parte de las laminillas de MMT. Por otra parte, las espumas de PUR-MMT presentaron superiores contenidos de celda abierta al reducir su densidad relativa, favorecidos por las laminillas de MMT y los superiores grados de expansión.

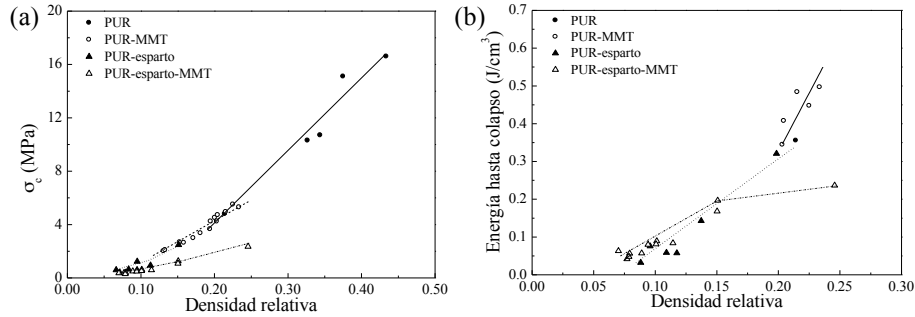
La presencia de lana de esparto promovió la formación de espumas con una estructura celular más fina ( $N_f > 10^7$  celdas/ $\text{cm}^3$ ) y homogénea ( $AR \approx 1$ ), siendo el efecto de nucleación de celdas incluso más marcado que en las espumas con MMT, relacionado con la elevada concentración de esparto ( $> 30\%$ ). La combinación de esparto y MMT redujo aún más el tamaño celular, alcanzando valores por debajo de  $100 \mu\text{m}$  para densidades relativas de 0.09. Sin embargo, las espumas de PUR-esparto-MMT



presentaron incrementos significativos del contenido de celdas abiertas ( $\approx 30\%$ ), explicado por la combinación de un efecto de apertura de celdas favorecido por las laminillas de MMT y la elevada concentración de esparto.

### 3.2 Propiedades mecánicas a compresión

En la Figura 3 se representan los valores del esfuerzo de colapso a compresión y de la energía absorbida hasta colapso en función de la densidad relativa de las espumas.



**Fig. 3. (a) Esfuerzo de colapso a compresión y (b) energía hasta colapso vs. densidad relativa para las espumas de PUR.**

Se obtuvieron respectivamente las siguientes relaciones de escala entre el esfuerzo de colapso ( $\sigma_{cf}$ ) y la densidad relativa para las espumas de PUR y PUR-MMT:

$$\sigma_{cf} = 76.8 \left( \frac{\rho_f}{\rho_s} \right)^{1.8} \quad (1)$$

$$\sigma_{cf} = 71.7 \left( \frac{\rho_f}{\rho_s} \right)^{1.9} \quad (2)$$

La relación de las espumas de PUR con esparto presenta un superior valor del exponente con la densidad relativa, indicando un peor comportamiento a compresión debido a su superior contenido de celdas abiertas. Por el contrario, las espumas de PUR-esparto-MMT presentaron un comportamiento que, aunque peor en términos del esfuerzo de colapso, es mejor en función de la densidad relativa:

$$\sigma_{cf} = 23.6 \left( \frac{\rho_f}{\rho_s} \right)^{1.6} \quad (3)$$

En lo referente a la energía absorbida hasta colapso, la incorporación de MMT resultó en las espumas que más energía absorben, sobre todo comparativamente a las espumas con esparto. Estas diferencias fueron relacionadas con un superior contenido de celdas abiertas en las espumas con esparto, disminuyendo la contribución a la energía absorbida debida al gas encerrado en las celdas, y a la elevada concentración de esparto.

### 4. CONCLUSIONES

Este trabajo presenta la preparación y caracterización celular y a compresión de espumas rígidas multifuncionales de poliuretano con concentraciones variables de montmorillonita y lana de esparto. En primer lugar, la incorporación de MMT permitió extender el rango de densidad relativa de las espumas por su extremo inferior, además de promover la formación de estructuras celulares más finas y homogéneas debido a un efecto de nucleación de celdas. Sin embargo, estas espumas presentaron superiores

contenidos de celda abierta al incrementar el grado de expansión, favorecidos por la MMT, la cual actúa promoviendo la rotura de las celdas. Este efecto de reducción celular fue incluso más pronunciado al añadir el esparto, y sobre todo al combinar esparto con MMT. La presencia de MMT, junto con las elevadas concentraciones de esparto, resultó en espumas con importantes contenidos de celdas abiertas.

En lo que toca al comportamiento mecánico a compresión, las espumas de PUR-MMT presentaron inferiores esfuerzos de colapso comparativamente con las espumas de PUR. La presencia del esparto redujo aún más estos valores, sobre todo en el caso de las espumas con MMT, en ambos casos relacionado con un superior contenido de celdas abiertas y elevada concentración de esparto. Aunque peor en términos de valores absolutos, las espumas de PUR-esparto-MMT presentaron una disminución menos marcada del esfuerzo de colapso al reducir la densidad relativa. Asimismo, la incorporación de MMT resultó en espumas con los valores más elevados de energía absorbida hasta colapso, sobre todo comparativamente con las espumas con esparto.

#### AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al MICINN la financiación del proyecto MAT2010-15565.

#### REFERENCIAS

- BELHASSEN, R., BOUFI, S., VILASECA, F., LÓPEZ, J.P., MÉNDEZ, J.A., FRANCO, E., PÉLACH, M.A. Y MUTJÉ, P. (2009). Biocomposites based on alfa fibers and starch-based biopolymer. *Polym. Adv. Tech.*, 20, pp. 1068-1075.
- DOLOMANOVA, V., RAUHE, J.C.M., JENSEN, L.R., PYRZ, R. Y TIMMONS, A.B. (2011). Mechanical properties and morphology of nano-reinforced rigid PU foam. *J. Cell. Plast.*, 47, pp. 81-93.
- EAVES, D. (2004). Rigid Polyurethane Foams, en *Handbook of Polymer Foams* (Ed. Eaves, D.), Rapra Technology Limited, Shawbury, UK.
- HARIKRISHNAN, G.T., UMASANKAR, P. Y KHAKHAR, D.V. (2007). Reticulated vitreous carbon from polyurethane foam-clay composites. *Carbon*, 45, pp. 531-535.
- KIM, S.H., LEE, M.C., KIM, H.D., PARK, H.C., JEONG, H.M., YOON, K.S. Y KIM, B.K. (2010). Nanoclay reinforced rigid polyurethane foams. *J. Appl. Polym. Sci.*, 117, pp. 1992-1997.
- LEE, L.J., ZENG, C., CAO, X., HAN, X., SHEN, J. Y XU, G. (2005). Polymer nanocomposite foams. *Comp. Sci. Tech.*, 65, pp. 2344-2363.
- LIANG, K. Y SHI, S.Q. (2010). Soy-based polyurethane foam reinforced with carbon nanotubes. *Key Eng. Mater.*, 419-420, pp. 477-480.
- NIKJE, M.M.A. Y TEHRANI, Z.M. (2010). Polyurethane rigid foams reinforced by doubly modified nanosilica. *J. Cell. Plast.*, 46, pp. 159-172.
- SATYANARAYANA, K.G., ARIZAGA, G.G.C. Y WYPYCH, F. (2009). Biodegradable composites based on lignocellulosic fibers. An overview. *Prog. Polym. Sci.*, 34, pp. 982-1021.
- SILVA, M.C., TAKAHASHI, J.A., CHAUSSY, D., BELGACEM, M.N. Y SILVA, G.G. (2010). Composites of rigid polyurethane foam and cellulose fiber residue. *J. Appl. Polym. Sci.*, 117, pp. 3665-3672.
- SIMS, G.L.A. Y KHUNNITEEKOOL, C. (1994). Cell size measurement of polymeric foams. *Cell. Polym.*, 13, pp. 137-146.

## **Efecto del tipo de tejido de fibra de vidrio sobre el comportamiento a impacto del compuesto de pCBT fabricado mediante RTM**

**I. Ortiz de Mendibil, I. Tena, A. Agirregomezkorta, G. Aretxaga, M. Sarriñandia, J. Aurrekoetxea**

Departamento de Mecánica y Producción Industrial, Mondragon Unibertsitatea,  
Loramendi 4, 20500 Mondragón, [jurrekoetxea@eps.mondragon.edu](mailto:jurrekoetxea@eps.mondragon.edu).

### **RESUMEN**

En el presente trabajo se ha conseguido procesar mediante RTM por vía reactiva de polimerización por apertura de anillo un pCBT reforzado con diferentes tipos de preformas de fibra de vidrio (tejido bidireccional, mat e híbrido). El primero de los compuestos está reforzado con fibra de vidrio en formato de tejido bidireccional. El segundo compuesto está reforzado por un mat de vidrio, mientras que el refuerzo del tercer compuesto es un híbrido de tejidos bidireccionales y mat. El pCBT reforzado con el tejido bidireccional presenta los mayores niveles de rigidez y resistencia. El compuesto con mayor umbral de daño es el reforzado con el mat, y el que mayor umbral de penetración presenta es el pCBT con tejido bidireccional. Por último, si el énfasis se pone en la tolerancia al impacto, la elección debería ser el pCBT con refuerzo híbrido ya que, incluso con la mayor energía de impacto estudiada, la rigidez residual cae alrededor de un 10%, mientras que los otros dos compuestos pierden más de un 40%.

### **1. INTRODUCCIÓN**

La tecnología de moldeo por transferencia de resina (RTM, Resin Transfer Moulding) posee varias ventajas que la hacen especialmente competitiva para aplicaciones estructurales de altas prestaciones entre las que destacan el bajo coste de los equipos de procesado, el excelente control de las propiedades mecánicas, es un proceso de molde cerrado (evita emisiones nocivas), necesita de presiones de llenado bajas (<7 bar), se pueden integrar insertos, es posible obtener formas complejas y los tiempos de ciclo son relativamente cortos. El moldeo RTM de polímeros termoestables es un proceso bien establecido para aplicaciones de nicho (Rudd et al. 1997). Los compuestos de matriz termoplásticas pueden solventar varios de estos problemas gracias su mayor resistencia al impacto y a la fatiga, la posibilidad de ensamblar estructuras por soldadura, la ausencia de emisiones volátiles orgánicas durante el procesado y la reciclabilidad. Sin embargo, uno de los principales inconvenientes de la fabricación de materiales compuestos de matriz termoplástica es su alta viscosidad, lo que dificulta la impregnación de las fibras, pero el desarrollo de matrices de muy baja viscosidad permite procesarlas mediante RTM igual que un termoestable (Rijswijk et al. 2007). Entre los diferentes termoplásticos que se pueden transformar en fase líquida están los que dan lugar a poliamidas y los que dan lugar a polibutilén tereftalato (en adelante pCBT). La polimerización de las poliamidas se puede llevar a cabo de dos maneras, una mediante condensación obteniéndose agua como producto secundario y otra mediante

polimerización aniónica siendo ésta muy sensible al contenido de humedad e impurezas. Siendo esto así se ha optado por trabajar con monómeros que dan lugar a pCBT, concretamente con un oligómero cíclico de tereftalato de butileno (CBT<sup>®</sup>, Cyclics Corporation).

Para aplicaciones de impacto en las que lo principal es maximizar la cantidad de energía disipada, la selección del refuerzo depende del criterio que se utilice. Así, si los resultados se normalizan por el peso las fibras de carbono son las más eficientes. Si se normaliza por el volumen las de vidrio y carbono están a la par. Pero si la selección se realiza en base a criterios económicos las fibras de vidrio son significativamente mejores (Warrior et al. 2003). En lo que al tipo de tejido se refiere, los mats de fibra orientados aleatoriamente disipan mucha energía, pero la penalización en rigidez es muy grande y no suele ser utilizada para aplicaciones estructurales de primer nivel. Lo más habitual es utilizar tejidos en los que las fibras están preferencialmente alineadas en orientaciones prefijadas (normalmente unidireccionales y bidireccionales). El desarrollo de laminados con tejidos híbridos de fibras de vidrio con las de carbono está tomando fuerza en los últimos años como alternativa para optimizar las propiedades del compuesto (Sevkat et al. 2010). Sin embargo la hibridación de tipos de tejidos, mats con uni/bidireccionales, es una vía inexplorada que puede dar buenos resultados.

El objetivo principal del proyecto consiste en desarrollar un nuevo tipo de compuesto de matriz termoplástica (pCBT) fabricado mediante RTM, y en el que se evalúan las diferentes combinaciones de tejidos de fibra de vidrio para optimizar el comportamiento a impacto del compuesto.

## 2. MATERIALES, PROCESOS Y TECNICAS DE CARACTERIZACION

### 2.1 Materiales

El prepolímero utilizado en este estudio fue el oligómero CBT160<sup>®</sup> suministrado por Cyclics. Se han empleado dos tipos de tejidos de fibra de vidrio; un mat de fibra continua de 450 g/m<sup>2</sup>, un tejido bidireccional equilibrado de 290 g/m<sup>2</sup>. Con estos tejidos se han configurado tres compuestos diferentes (Tabla 1).

Nombre del compuesto	Tipo de tejidos	Nº de capas	Disposición
GF Mat	Mat (M)	4	
GF Fabric	Bidireccional (F)	10	
GF Sandwich	Mat + Bidireccional	2M+4F	2F-2M-2F

**Tabla 1. Configuración de los compuestos estudiados.**

### 2.2. Proceso

El oligómero fundido (230 °C) se inyectó mediante vacío en un molde cerrado (calentado a 230 °C), donde previamente se acomodó el refuerzo. Posteriormente, se enfrió a 190 °C, manteniendo esta temperatura durante 30 minutos, y finalmente se enfrió fuera del horno durante 120 minutos hasta temperatura ambiente, antes de ser desmoldeado. Se fabricaron placas de 250 x 250 x 3,5 mm<sup>3</sup>.

### 2.3. Caracterización del compuesto

La densidad de los compuestos ha sido medido según la norma ASTM D792–91. El porcentaje de fibra ha sido medido de acuerdo con la norma ASTM D3171–06.

Los ensayos de impacto se han realizado en un equipo de impacto por caída de masa. Se han combinado diferentes masas y alturas de caída libre para obtener un rango de

energías de impacto que van desde 0,98 J hasta 20 J. Las probetas (circulares de 60 mm de diámetro) se colocan centradas y libremente apoyadas sobre una base circular con un agujero de diámetro interior de 40 mm. Las curvas de impacto (fuerza-tiempo) se adquieren mediante una célula de carga integrada en el percutor. Basándose en la segunda ley de Newton e integrando la curva de impacto sucesivas veces se obtienen las curvas de desplazamiento y energía. Para el análisis de los resultados se ha aplicado el método de caracterización multicriterio (Feraboli et al. 2006). En dicho método se utilizan las curvas de fuerza, energía, tiempo de contacto y propiedades residuales.

### 3. RESULTADOS

#### 3.1 Densidad y porcentaje de fibra

La inspección mediante ultrasonidos (C-SACN) muestra que los compuestos no tienen delaminaciones o zonas con muchos poros, por lo que se deduce que la ruta de procesamiento propuesta se da por buena. Los resultados de densidad y contenido en fibra se recogen en la Tabla 2.

Compuesto	Densidad (kg/m <sup>3</sup> )	% (volumen) de fibra
GF Mat	1551	19
GF Fabric	1697	32
GF Sandwich	1587	23

Tabla 2. Densidades y contenido en fibra de los compuestos estudiados.

#### 3.2. Comportamiento a impacto

Dentro del concepto de resistencia al impacto uno de los puntos clave es la fuerza máxima que es capaz de soportar el compuesto. En la figura 1 se muestra para los tres compuestos estudiados la evolución de dicha fuerza máxima en función de la energía de impacto. La fuerza en todos los casos aumenta con la energía incidente hasta acercarse a un valor asintótico que corresponde a la resistencia del compuesto (Mean Static Ultimate Load). Como era de esperar el pCBT reforzado con el tejido bidireccional es el que mayor resistencia tiene, mientras que el reforzado con el mat presenta los valores más pequeños (el tejido un 58% y el sándwich un 30% mayor que el mat).

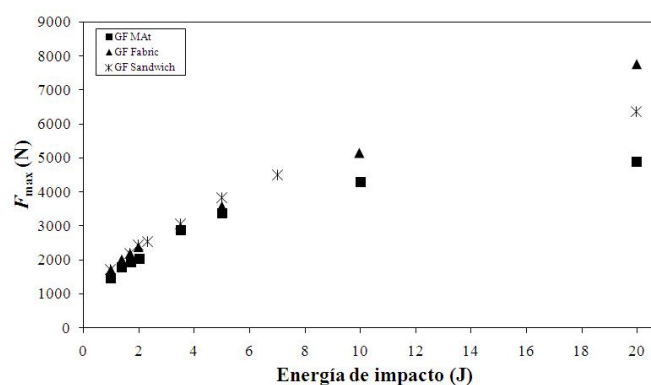
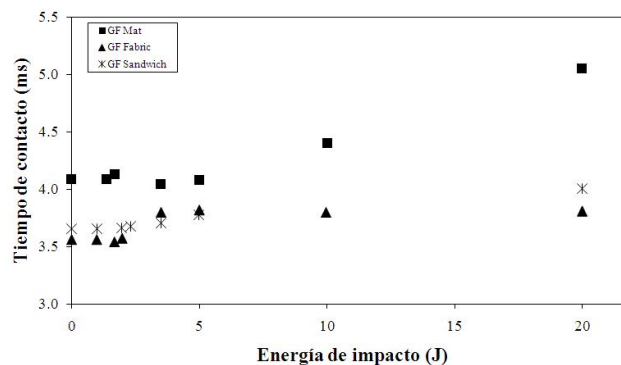


Fig. 1. Gráfico de fuerza máxima frente a energía de impacto.

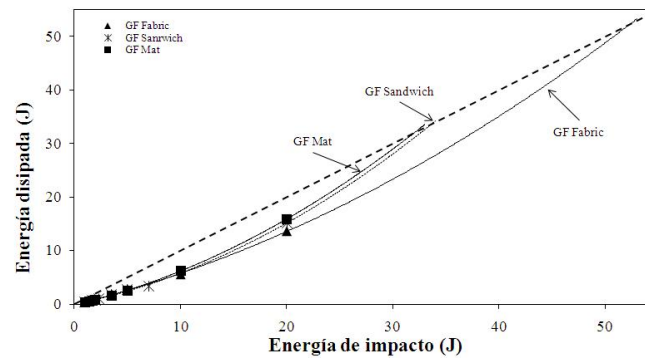
El segundo gráfico necesario para caracterizar la resistencia al impacto es el del tiempo de contacto en función de la energía de impacto (figura 2). Los ensayos de impacto pueden subdividirse en dos regiones:

- ✓ La subcrítica corresponde a los niveles de energía en los que el impacto no induce daño en el compuesto. En este rango de energías el tiempo de contacto es inversamente proporcional a la rigidez estructural efectiva de la probeta. Así, cuanto menos rígida sea la misma mayor será el tiempo de contacto. En el caso que nos trata, como las variables geométricas (espesor de probeta, geometría de apoyo, cabeza del percutor...), la comparación de los tiempos de contacto nos da una idea de la relación de módulos de elasticidad de cada material. Al igual que en el caso de la fuerza máxima admisible, el pCBT reforzado con el tejido bidireccional es el más rígido, seguido de cerca por el sándwich y en último lugar el mat. Cabe destacar que el sándwich, al tener los tejidos bidireccionales en las caras externas, y el mat en el núcleo, no se ve penalizado en exceso en lo que a rigidez se refiere.
- ✓ El dominio supercrítico corresponde con los niveles de energía en los que el impacto induce daño. En este caso el tiempo de contacto aumenta debido a la pérdida de rigidez asociada a dichos fenómenos de degradación (delaminación, rotura de fibra...). Las transiciones de subcrítico a supercrítico, identificados como el valor de energía en el que el tiempo de contacto comienza a aumentar, no son claras en ninguno de los tres materiales, pero parece que el mat es el que mayor umbral de daño tiene, mientras que el reforzado con el tejido bidireccional es el de menor energía.



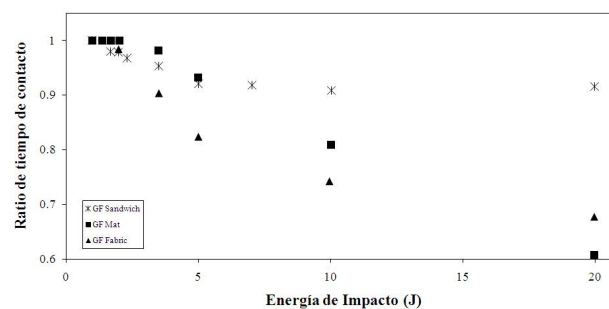
**Fig. 2. Gráfico de tiempo de contacto frente a energía de impacto.**

Otro de los aspectos determinantes en la resistencia al impacto de los compuestos es la energía de penetración. El gráfico de energía disipada frente a energía de impacto (figura 3) muestra una misma tendencia para los tres compuestos, a medida que la energía incidente aumenta la energía disipada crece cuadráticamente. Además es posible deducir la energía de penetración extrapolando la función cuadrática de energía disipada hasta el punto de intersección de la línea de energía incidente (línea discontinua). El resultado final demuestra que los valores son muy parecidos en el caso del compuesto reforzado con el mat y el híbrido mat/bidireccional, mientras que el reforzado exclusivamente con el tejido bidireccional casi duplica la energía crítica de penetración.



**Fig. 3. Gráfico de energía disipada frente a energía de impacto.**

Basándose en el hecho de que el tiempo de contacto es una propiedad del sistema percutor/probeta, y que en el régimen elástico es independiente de la energía incidente, se puede determinar una curva de rigidez residual (figura 4) equivalente a las clásicas obtenidas mediante ensayos de compresión post-impacto (CAI, Compression After Impact). El procedimiento consiste en una serie de tres ensayos. En el primero se realiza un ensayo subcrítico, en el que se anota el tiempo de contacto como valor de referencia. En un segundo ensayo se aplica una energía supercrítica que induce una cantidad de daño determinada. El tercer impacto, sobre la probeta dañada en el segundo ensayo, vuelve a ser de la misma energía que el subcrítico de referencia. El tiempo de contacto de este tercer impacto será tanto más largo cuanto mayor sea el daño inducido por el segundo impacto supercrítico. De la relación de tiempos de contacto de los ensayos subcríticos (el primero y el tercero) se deduce la pérdida de rigidez.



**Fig. 4. Gráfico de energía disipada frente a energía de impacto.**

El análisis de la rigidez residual confirma que el mayor umbral de daño corresponde al compuesto reforzado con el mat, ya que es en el que la relación de tiempos de contacto más tarde comienza a disminuir del valor unitario (que corresponde a una misma rigidez). Llama la atención que tanto el pCBT reforzado con el mat como con el tejido bidireccional pierde rigidez casi en la misma proporción, mientras que el híbrido mantiene las propiedades (en un 90%) en todo el rango de energías de impacto

estudiado. La pérdida de propiedades de los otros dos compuestos puede reducirse por encima de un 40%.

#### 4. CONCLUSIONES

En el presente trabajo se ha conseguido procesar mediante RTM por vía reactiva de polimerización por apertura de anillo un pCBT reforzado con diferentes tipos de preformas de fibra de vidrio. El pCBT reforzado con el tejido bidireccional presenta los mayores niveles de rigidez y resistencia, mientras que los valores del mat son los más bajos. En el caso del refuerzo híbrido, aún y cuando tiene un porcentaje de fibra inferior al compuesto reforzado con el tejido bidireccional (23% frente al 32%), tiene una rigidez y resistencia cercana al del tejido bidireccional. La clasificación en función del umbral de daño es justo el contrario, siendo el valor del pCBT con mat el de mayor energía crítica, seguido de cerca del compuesto híbrido y finalmente viene el compuesto con el bidireccional. Si la magnitud utilizada para seccionar el compuesto es la energía de penetración, el bidireccional es casi dos veces mayor que el de los otros dos compuestos. Por último, si el énfasis se pone en la tolerancia al impacto, la elección debería ser el pCBT con refuerzo híbrido ya que, incluso con la mayor energía de impacto estudiada, la rigidez residual cae alrededor de un 10%, mientras que los otros dos compuestos pierden más de un 40%.

#### AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer a todos los alumnos de 5 de Ingeniería Industrial del curso 2009-2010 (Aldalur A., Angulo I., Arbulu I., Bengoechea D., Echeverria A., Echeverria E., Epelde B., Espartero S., Ferrer I., Goicuria E., Golvano I., Gorosarri A., Gorospe O., Guezuraga G., Lete I., Lizarralde I., Lopez A., Mingo A., Mitxelena B., Orive E., Ortiz de Mendibil I., Paredes J., Rios A., Sacristan I., Saez de Ibarra M., Ugarte I.) por su colaboración en la caracterización de los compuestos de este trabajo. También al Departamento de Industria del Gobierno Vasco por la financiación (proyecto ACTIMAT, IE 10-272).

#### REFERENCIAS

- FERABOLI P., KEWARD K.T. (2006). A new composite structure impact performance assessment program. *Compos. Sci. Tech.*, 66, pp. 1336–1347.
- GREENHALGH E., HILEY M. (2003). The assessment of novel materials and processes for the impact tolerant design of stiffened composite aerospace structures. *Composites: Part A*, 34, pp. 151–161.
- van RIJSWIJK K., BERSEE H.E.N. (2007). Reactive processing of textile fiber-reinforced thermoplastic composites—An overview. *Composite Part A*, 38, pp. 666–681.
- RUDD, C.D., LONG, A.C., KENDALL KN, MANGIN CGE. (1997). *Liquid moulding technologies*. Cambridge: Woodhead Publishing Limited.
- SEVKAT E., LIAW B., DELALE F., RAJU B.B. (2009). Drop-weight impact of plain-woven hybrid glass–graphite/toughened epoxy Composites. *Composites: Part A*, 40, pp. 1090–1110.
- WARRIOR N.A., TURNER, T.A., ROBITAILLE, F., RUDD C.D. (2003). Effect of resin properties and processing parameters on crash energy absorbing composite structures made by RTM. *Composites: Part A* 34, pp. 543–550.



## **Monitorización de la salud estructural de materiales compuestos reforzados con fibra de vidrio mediante medidas de resistencia eléctrica**

**M. Sánchez, M. Campo, A. Jiménez-Suárez, J. Rams, A. Ureña**  
Departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales, ESCET,  
Universidad Rey Juan Carlos, España

### **RESUMEN**

En los últimos años está aumentando el interés por monitorizar el daño estructural de materiales compuestos utilizando métodos eléctricos mediante los cuales se detecta el daño a partir de la variación de la resistencia eléctrica del material. En el caso de matrices reforzadas con fibra de vidrio es necesario que éstas estén cargadas de nanorrefuerzos conductores.

En este trabajo se ha evaluado un procedimiento de monitorización de salud estructural de materiales compuestos multiescalares de matriz epoxi cargada de nanotubos y fibra de vidrio para caracterizar el comienzo y la evolución del daño en ensayos de tracción. Para caracterizar la matriz nanorreforzada, se ha analizado la dispersión de distintos porcentajes de nanotubos en la resina epoxi y se ha observado que los cambios de la resistencia eléctrica del nanocomposite ensayado a tracción estaban relacionados con la deformación del material.

### **1. INTRODUCCIÓN**

En los últimos años, el desarrollo de los materiales compuestos nanorreforzados o nanocomposites se ha convertido en un nuevo tema atractivo para la ciencia de materiales. Los nanorrefuerzos (nanopartículas, nanofibras, nanotubos, etc.) tienen un elevado potencial a la hora de mejorar las propiedades mecánicas de los polímeros y, dependiendo del tipo de nanorrefuerzo, también pueden tener influencia sobre la conductividad eléctrica y térmica del nanocomposite final (Jordan et al. 2005).

La combinación de una matriz nanorreforzada junto con los refuerzos micrométricos tradicionales permitiría el desarrollo de una nueva generación de materiales compuestos multiescalares, con propiedades mecánicas mejoradas, especialmente las más dependientes del comportamiento de la matriz como son la rigidez transversal, resistencia a compresión, a cizalladura interlaminar, etc. (Thostenson et al. 2002), a la vez que desarrollan nuevas funcionalidades asociadas a la presencia del nanorrefuerzo, de ahí que estos materiales también se denominen multifuncionales.

Entre los nanorrefuerzos, los nanotubos de carbono (CNT) presentan unas excelentes propiedades mecánicas, eléctricas y térmicas y tienen una elevada relación de forma

(longitud/diámetro), ya que sus dimensiones típicas son diámetros de 10-30 nm y longitudes de hasta varias micras. Si esta relación de forma elevada se mantiene durante el procesamiento del material compuesto multiescalar, los nanotubos pueden formar una red de percolación conductora a través de la matriz polimérica entre las capas de tejido de fibra adyacentes y en las áreas de matriz entre las fibras dentro de las mechas individuales, a concentraciones relativamente bajas de nanorrefuerzo como ya se había observado en nanocomposites de CNT (Gojny et al. 2006). De este modo, se mejora la conductividad del material compuesto y, dependiendo del grado de formación de la red de percolación (en los estadios iniciales o cuando la red está completamente formada), los materiales compuestos multiescalares adquieren distintas propiedades funcionales. Las nanofibras de carbono (CNF) tienen buenas propiedades eléctricas y se plantean como una alternativa a los CNT en aplicaciones funcionales por su gran disponibilidad y su bajo coste.

### **1.1 Monitorización de la salud estructural**

Los materiales compuestos reforzados con fibras continuas han adquirido una gran importancia en el área de las construcciones ligeras, especialmente en la industria aeroespacial y de la energía eólica. Desde hace algún tiempo, existe el interés por monitorizar el daño estructural de estos materiales compuestos utilizando métodos eléctricos. Schulte et al. (1989) utilizaron por primera vez el método de cambio de la resistencia eléctrica como sensor y monitorización de la salud estructural a partir del daño interno de laminados reforzados con fibra de carbono. Esta técnica estaba restringida a materiales compuestos reforzados con fibras conductoras y, además, no se podían monitorizar mecanismos de fractura dominados por la matriz. Por este motivo, se buscó como alternativa el uso de matrices cargadas de nanorrefuerzos conductores en métodos de detección del daño a partir de la variación de la resistencia eléctrica del material. Estos sistemas tienen una sensibilidad excepcional que provoca un aumento de la resistividad eléctrica incluso a bajas cargas mecánicas.

En el presente trabajo se ha fabricado material compuesto de matriz CNT/epoxi reforzada con fibra de vidrio y se ha utilizado el nanorrefuerzo conductor como sensor para caracterizar el comienzo y la evolución del daño en el material compuesto en ensayos de tracción. Se ha realizado la misma caracterización de la matriz nanorreforzada con distintos porcentajes de CNT.

## **2. METODOLOGÍA**

### **2.1 Materiales**

Para la fabricación de los nanocomposites se ha empleado una resina epoxi cargada de nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT) y dicha resina nanorreforzada se ha usado para la fabricación de materiales compuestos multifuncionales de fibra de vidrio. Se ha utilizado una resina epoxi basada en diglicileter bisfenol A (DGEBA) con una fórmula comercial *Araldite LY556* y como endurecedor una amina aromática con el nombre comercial *Araldite XB3473*. Ambos componentes fueron suministrados por *Huntsman*. Los nanotubos utilizados (*NC3150-Nanocyl*) no estaban tratados superficialmente ni funcionalizados, tenían un diámetro medio de 9,5 nm y una longitud inferior a 1  $\mu\text{m}$ . Para la fabricación de los materiales compuestos multifuncionales se ha

utilizado tejido de fibra de vidrio unidireccional 01031 de *Hexcel* suministrada por el *Grupo Gazechim España*.

## 2.2 Fabricación de nanocomposites y materiales compuestos multifuncionales

Para la fabricación de nanocomposites se han utilizado dos porcentajes de CNT, 0,1 y 0,3 % en peso. El proceso se ha realizado en tres etapas: 1) adición del nanorrefuerzo a la matriz y dispersión mecánica usando una calandra de tres rodillos (*EXAKT 80 E*, *EXAKT Technologies, Inc.*) siguiendo una secuencia optimizada por el grupo de investigación de la URJC en trabajos previos (Sánchez et al. 2011); 2) adición del endurecedor en una proporción 100/23 en peso y desgasificación de la mezcla; y 3) curado de la resina a 140 °C durante 8 horas.

Para la fabricación del material compuesto multiescalar, una vez dispersado el nanorrefuerzo (0,3 % en peso) en la resina epoxi, añadido el endurecedor y desgasificada la mezcla, se ha realizado el moldeo manual (*Hand lay up*) que ha consistido en la aplicación manual sucesiva de capas de resina nanorreforzada y de fibra de vidrio. Se han utilizado diez capas fibra de vidrio unidireccional y la resina se ha distribuido con una brocha impregnando completamente la superficie de las fibras. El curado del material compuesto se ha realizado por el método de bolsa de vacío: i) etapa de gelificación a 140 °C sin vacío durante 40 min y ii) curado a 140 °C durante 8 horas aplicando vacío.

## 2.3 Caracterización y monitorización de la salud estructural de nanocomposites y materiales compuestos multifuncionales

La dispersión del nanorrefuerzo en el nanocomposite se ha evaluado mediante TEM. Se ha utilizado un microscopio *Philips Tecnai 20* y las muestras se han cortado con un ultramicrotomo modelo *Leica EMFCS* a -100 °C.

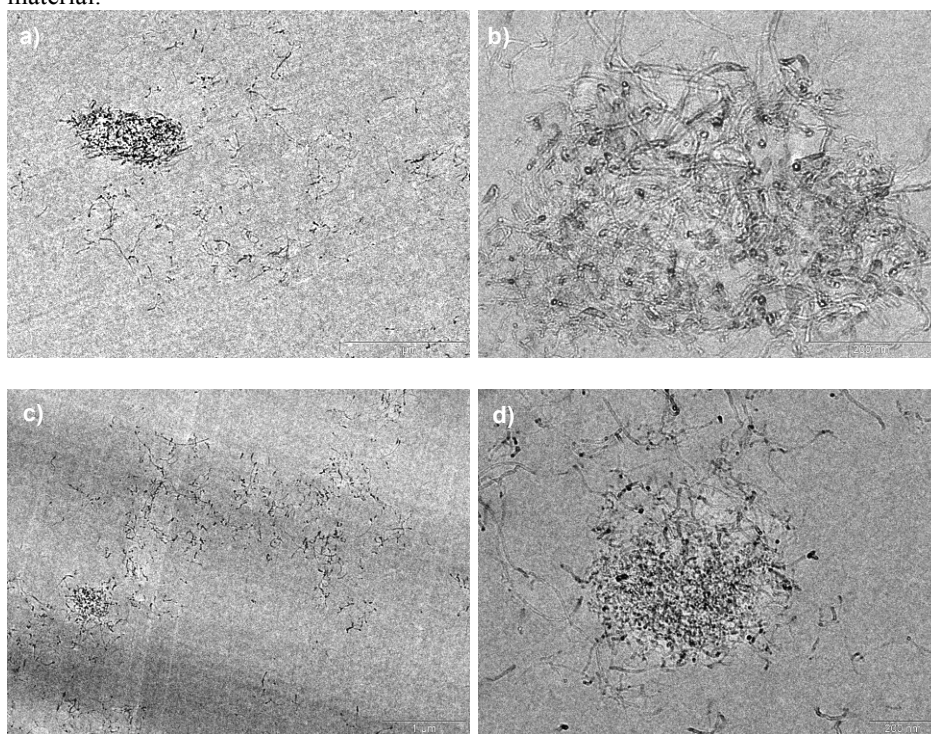
Los ensayos de tracción de los nanocomposites y del material compuesto multifuncional se han realizado en una máquina de ensayos *Alliance RF-100* de *MTS* equipada con una célula de carga de 5 kN. Se han ensayado cinco muestras de cada material bajo la norma ASTM D-638. Las superficies de fractura se han observado mediante microscopía electrónica SEM (*Hitachi S-3400N*) y FEG-SEM (*Nova Nano SEM230*). La resistencia eléctrica de las muestras se ha medido durante la aplicación de carga uniaxial en los ensayos de tracción utilizando un multímetro *Agilent 34410A*.

## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

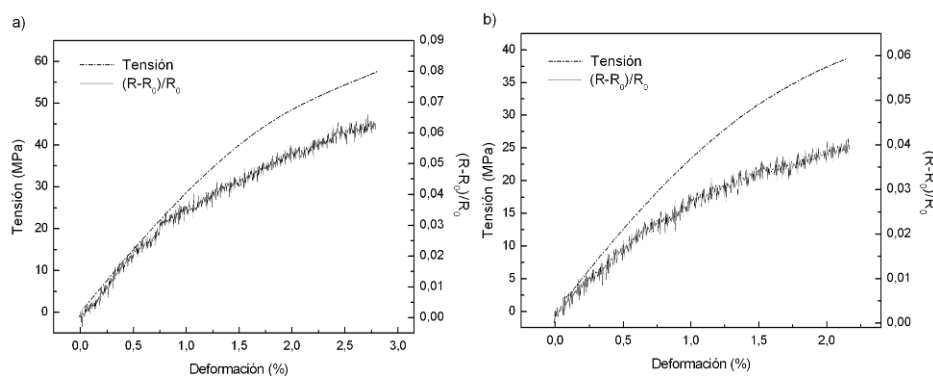
La distribución de los CNT en la matriz epoxi se ha estudiado mediante TEM (Figura 1). A bajos contenidos de CNT, el nanorrefuerzo estaba bien disperso en la matriz aunque se podían observar zonas donde el nanorrefuerzo estaba aglomerado. A medida que aumenta el contenido de CNT, el nanorrefuerzo tendía a aglomerarse y resultaba más complicada su dispersión. El análisis en detalle de los aglomerados ha demostrado que el mojado de los CNT por la resina ha sido bueno y que no se han formado poros en su interior (Figuras 1b y 1d).

Las curvas de tracción de los nanocomposites y variación de resistencia eléctrica medida durante la aplicación de carga se muestran en la Figura 2. Se puede observar

que la curva tensión-deformación tiene la misma tendencia que la relación entre la variación de resistencia eléctrica y la deformación de la muestra. A medida que se deformaba el material se iban destruyendo los caminos conductores formados por los nanotubos en la resina epoxi, lo que producía un aumento de la resistencia eléctrica del material.



**Fig. 1.** Imágenes de TEM de la distribución de CNT en los nanocomposites: a) y b) 0,1% CNT/epoxi y c) y d) 0,3% CNT/epoxi.



**Fig. 2.** Variaciones de resistencia en nanocomposites a) 0,1% CNT/epoxi y b) 0,3% CNT/epoxi durante el ensayo de tracción.

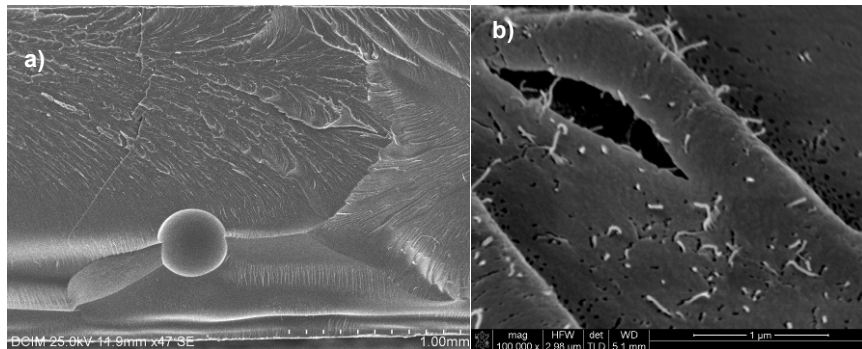
Los valores de módulo de Young y resistencia a tracción obtenidos a partir de las curvas se recogen en la Tabla 1. A medida que aumentaba el contenido de CNT, el módulo de

Young aumentaba ligeramente. Sin embargo, la resistencia a tracción aumentaba a bajos porcentajes de nanorrefuerzo pero al 0,3 % CNT el valor de resistencia disminuía.

% CNT	E (GPa)	$\sigma_{\text{máx}}$ (MPa)
Resina	$2,7 \pm 0,1$	$64 \pm 18$
0,1 %	$2,8 \pm 0,2$	$76 \pm 10$
0,3 %	$2,8 \pm 0,1$	$35 \pm 15$

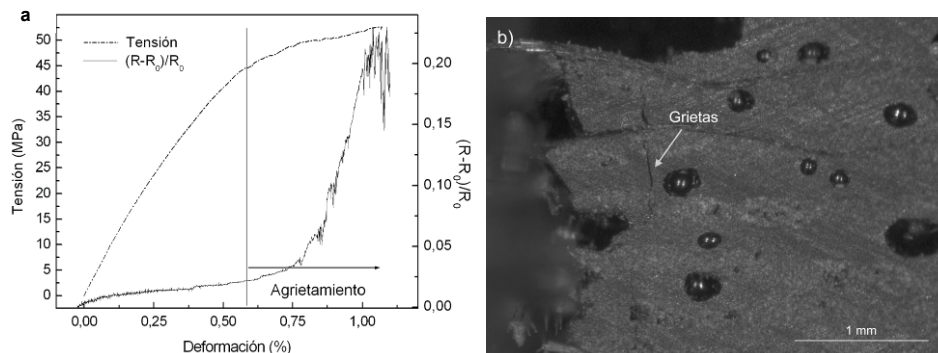
**Tabla 1. Propiedades mecánicas de los nanocomposites.**

La resistencia a tracción tiene una elevada dependencia de la presencia de defectos. Al aumentar el porcentaje de nanorrefuerzo aumentaba la porosidad en el material (Figura 3a) lo que producía una caída de la resistencia del material. En estudios previos, se ha observado que el aumento del porcentaje de CNT producía grandes incrementos de viscosidad de la resina, lo que dificultaba la eliminación de las burbujas durante el proceso de degasificación dando lugar a poros en el nanocomposite final. El análisis en detalle de las zonas en las que se encontraban los CNT en la resina mostraba agujeros del tamaño del diámetro de los CNT (Figura 3b). Este efecto podría estar relacionado con fenómenos de *pull-out* del nanonrefuerzo de la matriz, que es un mecanismo que consume energía durante el proceso de fractura y es común en intercaras matriz/refuerzo débiles. El empleo de CNT funcionalizados con aminas daría lugar a intercaras más resistentes debido a la interacción de los grupos amina con la matriz epoxi.



**Fig. 3. a) Superficie de fractura del nanocomposite 0,3% CNT/epoxi y b) detalle del fenómeno de *pull-out*.**

Los resultados del ensayo de tracción y medida de la variación de resistencia del material multifuncional se muestran en la Figura 4a. Durante el primer tramo del ensayo la resistencia aumenta linealmente con la deformación, hasta que se produce un cambio en la pendiente de la curva de resistencia asociado al agrietamiento de la muestra. A medida que progresaban las grietas e iban apareciendo otras nuevas, el aumento de la variación de resistencia eléctrica era cada vez mayor. Los valores de módulo de Young ( $\sim 7,5$  GPa) y de resistencia máxima a tracción ( $\sim 50$  MPa) eran inferiores a los esperados debido a los defectos de fabricación presentes en el material. Como se puede observar en la Figura 4b, el material multiescalar tenía una elevada porosidad lo que indicaba que el vacío aplicado durante el proceso de fabricación era insuficiente.



**Fig. 4. a) Variación de resistencia en el material compuesto de fibra de vidrio/0,3%CNT/epoxi a 90° durante el ensayo de tracción. b) Sección transversal del material compuesto multifuncional tras el ensayo de tracción.**

#### 4. CONCLUSIONES

Las matrices epoxi cargadas de nanotubos se pueden utilizar para caracterizar el daño en materiales compuestos de matriz CNT/epoxi reforzada con fibra de vidrio. La conductividad eléctrica de los nanotubos permite crear una red de caminos conductores en el material que se va destruyendo, e.g. durante un ensayo de tracción, aumentando la resistividad del material y esta variación se puede relacionar a su vez con el grado de deformación del material.

#### AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer la financiación recibida por el Ministerio de Educación y Ciencia (Proyecto MAT2010-20724-C02-01).

#### REFERENCIAS

- GOJNY, F.H., WICHMANN, M.H.G., FIEDLER, B., KINLOCH, I., WINDLE, A.H. Y BAUHOFFER, W. (2006). Evaluation and identification of electrical and thermal conduction mechanisms in carbon nanotube/epoxy composites. *Polymer*, 47, pp. 2036–2045.
- JORDAN, J., JACOB, K.I., TANNENBAUM, R., SHARAF M.A. Y JASIUK, I. (2005). Experimental trends in polymer nanocomposites - A review. *Mat. Sci. Eng. A-Struct.*, 393, pp. 1-11.
- SÁNCHEZ M., RAMS J., CAMPO M., JIMÉNEZ-SUÁREZ A., UREÑA A. (2011). Characterization of carbon nanofiber/epoxy nanocomposites by the nanoindentation technique. *Compos. Part B-Eng.*, 42(4), pp. 638-644.
- SCHULTE, K. Y BARON, C.H. (1989). Load and failure analyses of CFRP laminates by means of electrical-resistivity measurements. *Compos. Sci. Technol.*, 36, pp. 63-76.
- THOSTENSON, E.T., LI, W.Z., WANG, D.Z., REN, Z.F. Y CHOU, T.W. (2002). Carbon nanotube/carbon fiber hybrid multiscale composites. *J. Appl. Phys.*, 91(9), pp. 6034-6037.

## **Caracterización y simulación del comportamiento a impacto de termoplásticos autoreforzados**

**J.I. Múgica, J.A. Arakama, H. Zabala, M. Mateos, L. Aretxabaleta**

Departamento de Mecánica y Producción Industrial, Mondragon Goi Eskola Politeknikoa, Mondragon Unibertsitatea, España.

### **RESUMEN**

En este trabajo se presentan la caracterización y simulación del comportamiento de un polipropileno auto-reforzado (CURV®) en condiciones de impacto. Este tipo de materiales presentan una gran disipación de energía debida tanto a la deformación plástica como a la rotura del material. En consecuencia, la disipación de energía se produce de una manera más controlada que en otros compuestos de fibra de vidrio o carbono y resina termoestable, lo que suscita el interés creciente de emplear este tipo de materiales en aplicaciones de impacto. Sin embargo, este carácter viscoso hace que sus propiedades puedan depender de la velocidad de deformación con la que son solicitados, de donde surge la necesidad de caracterizar de forma adecuada su comportamiento en condiciones de impacto.

La caracterización se ha llevado a cabo mediante un método empleado previamente para obtener las curvas tensión-deformación de polipropileno sin reforzar en condiciones de impacto. Se han obtenido curvas tensión-deformación a velocidad de deformación constante en las que se ha constatado la influencia de la velocidad de deformación en las constantes elásticas del material. Los resultados de la caracterización se han empleado como datos de entrada en simulaciones preliminares de los ensayos de caracterización realizados mediante el método de elementos finitos. La correlación numérico-experimental ha permitido evaluar la validez de los datos obtenidos.

### **1. INTRODUCCIÓN**

Los materiales compuestos se emplean cada vez más en aplicaciones estructurales en las que se requieren muy buenas propiedades mecánicas con una baja densidad. Muchas de estas aplicaciones están relacionadas con el sector del transporte de personas y mercancías (aeronáutico, automoción), en los que los vehículos pueden estar sometidos a impactos haciendo que la seguridad sea uno de los principales requisitos. En estos casos se puede requerir que el material presente una gran resistencia al impacto sufriendo el menor daño posible o, por el contrario, que disipe la mayor cantidad de energía posible mediante la deformación o rotura total del componente. En cualquier caso, resulta imprescindible conocer muy bien el comportamiento de los materiales compuestos frente a impacto para poder diseñar los componentes de una manera adecuada en función del tipo de aplicación de la que se trate.

Los materiales compuestos de matriz termoes estable reforzada con fibra normalmente presentan un comportamiento elástico hasta la rotura. Aunque su resistencia mecánica suele ser elevada, cuando se produce la rotura, normalmente suele ser de forma catastrófica. La disipación de la energía de impacto se produce debido a la rotura del material, y para obtener una rotura más progresiva se requiere de diseños adecuados o de la combinación de diferentes tipos de refuerzo. En este sentido, destaca el cada vez mayor empleo de estructuras multicapa de composite y metal (*fiber metal laminates*, FML) (Vlot, 1995). En estas estructuras, las capas de material compuesto se encargan de aportar la rigidez, resistencia y baja densidad, y las capas de metal aportan la tenacidad que evita que la rotura de la estructura se produzca de forma catastrófica.

Entre los FML cabe destacar aquellos en los que el material compuesto consiste en un termoplástico auto-reforzado. Estos materiales compuestos presentan una alta rigidez, mucho mayor que la del material en bloque por tratarse de una estructura fibrilar; una tenacidad mayor que la de muchos termoes tables reforzados con fibra debido a la naturaleza visco-elastoplástica de las fibras y la matriz (Aurrekoetxea et al. 2011). Además, presentan otras características interesantes como una baja densidad, reciclabilidad, posibilidad de termoconformado, etc. Combinados con láminas metálicas para formar FML-s, frente a los FML tradicionales presentan un comportamiento mucho más tenaz, lo cual los hace muy interesantes para determinadas aplicaciones de impacto. Sin embargo, un adecuado diseño de este tipo de estructuras requiere un conocimiento exhaustivo del comportamiento a impacto de los materiales compuestos auto-reforzados.

El objetivo de este trabajo consiste en caracterizar el comportamiento elástico de un polipropileno auto-reforzado comercial CURV<sup>®</sup> a diferentes velocidades de deformación constantes, desde el rango cuasi-estático hasta condiciones de impacto. Los resultados obtenidos se emplearán como datos de entrada en simulaciones preliminares de los ensayos de caracterización realizados mediante el método de elementos finitos.

## **2. MATERIALES Y TÉCNICAS EXPERIMENTALES**

### **2.1. Material**

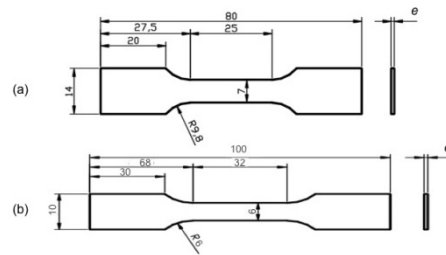
El material empleado en este estudio es un polipropileno auto-reforzado comercial denominado CURV<sup>®</sup> fabricado por Propex Fabrics. Se trata de un tejido ortogonal de fibras de polipropileno embebidas en una matriz de polipropileno. La fabricación de este material consiste en calentar el tejido formado por fibras orientadas de polipropileno, de forma que la superficie exterior de las mismas se funde formando la matriz que embebe el resto de las fibras, produciéndose así una unión perfecta entre fibra y matriz. Para este estudio se ha empleado un CURV<sup>®</sup> bidireccional presentado a modo de bobina de 0,63 mm de espesor, a partir de la cual se han cortado probetas a [0/90].

### **2.2. Ensayos experimentales**

Se han llevado a cabo ensayos de tracción en 3 condiciones diferentes: (i) Ensayos convencionales de tracción en condiciones cuasi estáticas mediante una máquina universal de ensayos; (ii) ensayos de tracción a velocidades de deformación intermedias



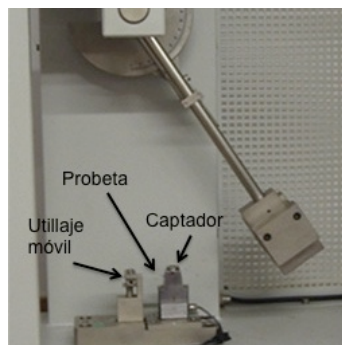
en una máquina de ensayos servo-hidráulica; y (iii) ensayos de impacto-tracción instrumentado en condiciones de impacto de baja velocidad en una máquina de impacto pendular (con una masa del péndulo de 1,091 kg). Se han empleado probetas según las normas ISO 8256:1990 (tipo II) para los ensayos cuasi-estáticos y de impacto-tracción, y según la norma E 8M - 04 para los ensayos a velocidades de deformación intermedias en la máquina servo-hidráulica. En la Fig. 1 se muestran las dimensiones de las probetas empleadas en ambos casos.



**Fig. 1. Dimensiones de las probetas según norma (a) ISO 8256:1990 y (b) E 8M -04.**

De los ensayos de tracción cuasi estáticos y a velocidades de deformación intermedias se han registrado las señales de fuerza-desplazamiento (con y sin extensómetro en el caso de las curvas cuasi-estáticas). A partir de estas señales, se han determinado las curvas tensión-deformación para diferentes velocidades de deformación constantes.

En cuanto a los ensayos de impacto-tracción instrumentado, se han obtenido las señales de fuerza-tiempo mediante un captador piezoeléctrico situado en la parte fija del utillaje de impacto-tracción (Fig. 2). A partir de esta señal, la curva aceleración-tiempo puede ser deducida de forma inmediata dividiendo la fuerza por la masa del péndulo, y mediante dos integraciones sucesivas se deduce la curva desplazamiento-tiempo; a partir de ésta última se puede determinar la evolución de la deformación en función del tiempo, y con la señal de fuerza-tiempo, obtener la curva tensión-deformación del ensayo.



**Fig. 2. Máquina de impacto pendular.**

El método descrito anteriormente supone que la probeta es acelerada de forma inmediata, por lo que las deformaciones obtenidas tienden a ser mayores que las reales (Zurbitu et al. 2009). Para evitar este fenómeno, se ha realizado una medición adicional de la velocidad del extremo libre de la probeta mediante un vibrómetro láser. Esto ha

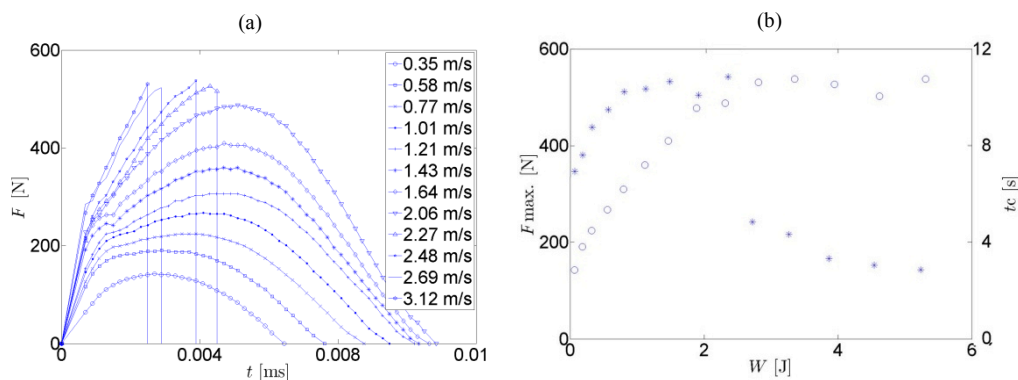
permitido obtener las señales de desplazamiento-tiempo y a partir de ésta, tensión-deformación de cada ensayo de una forma más precisa.

A partir de cierta velocidad de ensayo, la velocidad de deformación de las probetas no puede considerarse constante durante el mismo, con lo cual la curva tensión-deformación obtenida no corresponde a unas condiciones de velocidad de deformación constante. Para evitarlo, se ha empleado un método de caracterización desarrollado previamente para caracterizar el comportamiento elástico del polipropileno en bloque sometido a condiciones de impacto tracción (Aretxabaleta et al. 2005). El método consiste en escoger parejas de puntos de tensión y deformación de diferentes curvas en los instantes en que en todas se da una misma velocidad de deformación, para la que se define una curva tensión-deformación a igual velocidad de deformación.

### 3. RESULTADOS

#### 3.1 Curvas $F-t$ de impacto-tracción

La Fig. 4(a) muestra las curvas  $F-t$  resultado de los ensayos de impacto-tracción obtenidos de la máquina de impacto pendular a distintas velocidades de impacto (entre 0,35 y 3,12 m/s). Las curvas evolucionan en base al incremento progresivo de la velocidad de impacto modificándose, entre otras, la fuerza máxima alcanzada ( $F_{Max.}$ ), el tiempo de contacto durante el impacto ( $t_c$ ) y la forma de las propias curvas.



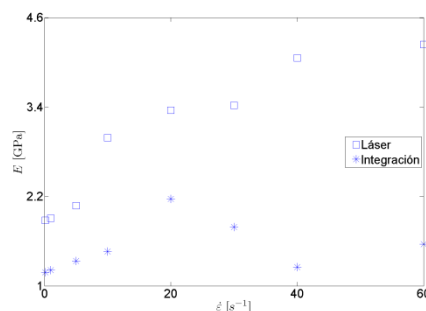
**Fig. 4. Resultados de los ensayos de impacto-tracción: (a) curvas  $F-t$  de impacto-tracción a distintas velocidades de impacto y (b) evolución de  $F_{Max.}$  (o) y  $t_c$  (\*) en función de la energía de impacto.**

Se aprecia que la fuerza máxima y el tiempo de contacto aumentan con la velocidad de impacto (Fig. 4(b)), hasta alcanzar un valor aproximado de 550 N a una velocidad de impacto de 2,27 m/s, para la que da lugar la rotura total de la probeta. De aquí en adelante, la fuerza de rotura se mantiene constante mientras que el tiempo de contacto disminuye con la velocidad de impacto. En las curvas  $F-t$  se observa una pérdida de simetría en las curvas a partir de una velocidad de impacto de 0,58 m/s, siendo dicho fenómeno más acusado a medida que aumenta la velocidad de impacto. Esto tiene su reflejo en la curva  $F_{Max.}-W$  donde se observa un cambio de pendiente a partir del segundo punto correspondiente a esa velocidad de impacto de 0,58 m/s. Esto induce a pensar que a partir de dicho punto aparecen mecanismos irreversibles de deformación

que pueden asociarse a una deformación plástica del material. Así mismo, la rotura del material se produce en todos los casos para una fuerza de en torno a 550 N, a partir de la cual se puede establecer la tensión de rotura del material en 124,7 MPa, e independiente de la velocidad de impacto desde los 2,27 m/s en los que se produce la rotura, hasta la máxima velocidad de impacto estudiada de 3,12 m/s.

### 3.2 Caracterización de material

De los ensayos de caracterización realizados en condiciones cuasi-estáticas y a velocidades medias (velocidades de deformación comprendidas entre  $6,67 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  y  $0,667 \text{ s}^{-1}$ ), se obtiene un valor promedio del módulo de elasticidad de 2,7 GPa, independiente de la velocidad de deformación. En cambio, mediante el método de caracterización propuesto para condiciones de impacto-tracción (velocidades de deformación del orden de  $60 \text{ s}^{-1}$ ), se observa un aumento del módulo elástico de un 100% (Fig. 5, valores obtenidos mediante láser). Así mismo, la diferencia de módulos obtenidos a partir de la medición de la velocidad con el láser y de la integración de la fuerza del captador es en algunos casos superior a un 200%. Además, en el caso de la integración de la fuerza, se observa una evolución incoherente del módulo con la velocidad de deformación, ya que este disminuye a mayores velocidades de deformación.



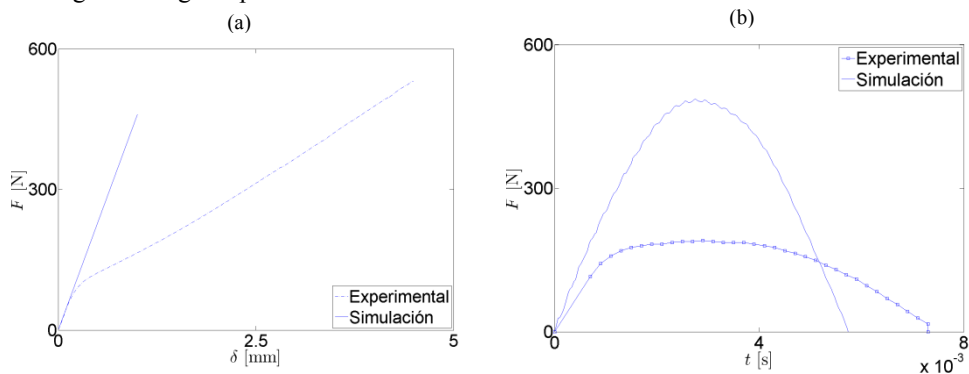
**Fig. 5. Evolución del módulo de elasticidad en función de la velocidad de deformación: medición de mediante láser ( $\square$ ) y por integración de la fuerza (\*).**

Cabe destacar que los módulos obtenidos a las velocidades de deformación más bajas con la técnica de impacto-tracción instrumentado son inferiores a los módulos cuasi-estáticos; esto puede deberse a que en los ensayos de impacto-tracción las menores velocidades de deformación se producen cerca de los máximos de las curvas  $F-t$ , donde puede haber ya una deformación plástica considerable que falsee el dato del módulo disminuyendo su valor. Por tanto, hay que destacar la necesidad de obtener parejas de puntos tensión-deformación de la parte inicial de las curvas en las que únicamente haya deformación elástica, para obtener resultados de módulos elásticos más precisos.

## 4. SIMULACIÓN

El programa de EF Abaqus ha sido utilizado para simular los ensayos de impacto-tracción (Abaqus/Explicit) y cuasi estáticos (Abaqus/Standard). Ambos casos han sido modelizados en 2D con modelo de material lineal, una condición de contorno (empotramiento) en uno de los extremos de la probeta y un mallado a base de elementos tipo *shell* de tensión plana de 4 nodos de integración reducida (CPS4R). En la

simulación del ensayo de impacto-tracción se ha aplicado un pulso de velocidad inicial en el extremo libre y en la del ensayo cuasi estático un desplazamiento. La correlación numérico experimental determina que la pendiente inicial de las curvas se ajusta aproximadamente con un módulo de elasticidad de 2,8 GPa para bajas velocidades de deformación (Fig. 6(b),  $0,033 \text{ s}^{-1}$ ) y con otro de 3,4 GPa para el caso particular expuesto (Fig. 6(b),  $20 \text{ s}^{-1}$ ) que respeta lo que ilustra la Fig. 5 ( $20 \text{ s}^{-1}$ -3,4 GPa). A pesar de ello, existe una diferencia muy notable entre las curvas una vez iniciada la plasticidad, pues, como ya se ha mencionado, el modelo de material es lineal y no contempla pérdidas de energía de ningún tipo.



**Fig. 6. Correlación numérico experimental: (a) curvas  $F$ - $\delta$  cuasi estáticas y (b) curvas  $F$ - $t$  de impacto-tracción**

## 5. CONCLUSIONES Y LINEAS FUTURAS

El CURV<sup>®</sup> presenta una tensión de rotura de 124,7 MPa, que resulta ser independiente de la velocidad de impacto desde los 2,27 m/s donde se observa por primera vez hasta la máxima velocidad de impacto estudiada de 3,12 m/s.

A bajas velocidades, el módulo de elasticidad promedio es de 2,7 GPa sin existir dependencia alguna con respecto a la velocidad de deformación. No obstante, sí que aumenta progresivamente para altas velocidades de deformación llegando a incrementarse hasta en un 100% para valores de en torno a  $60 \text{ s}^{-1}$ .

Finalmente, el modelo numérico presentado puede predecir el comportamiento del material en su primera fase lineal, no siendo esto posible una vez iniciada la plasticidad.

## 6. REFERENCIAS

- ARETXABALETA, L., AURREKOETXEA, J., URRUTIBEASCOA, I. Y SÁNCHEZ-SOTO, M. (2005). Characterization of the impact behaviour of polymer thermoplastics. *Polym. Test.*, 24, pp. 145-151.
- AURREKOETXEA, J., SARRIONANDIA, M., MATEOS, M. Y ARETXABALETA, L. (2011). Repeated low energy impact behaviour of self-reinforced polypropylene composites. *Polym. Test.*, 30, pp. 216-221.
- VLOT, A. (1995) Impact loading on fibre metal laminates. *Int. J. Impact Engng.*, 18, pp. 291-307
- ZURBITU, J., KUSTOV, S., CASTILLO, G., ARETXABALETA, L., CESARI, E. Y AURREKOETXEA, J. (2009). Instrumented tensile-impact test method for shape memory alloy wires. *Mat. Sci. Engng. A.*, 524, pp. 108-111.

## **Cálculo de tensiones en la superficie generalizada de recipientes a presión de composites: criterios de fallo**

**A. Cabezas,**

Departamento de AR&G de E.ON Kraftwerke GmbH, Alemania.

**A. Corz,**

Grupo de I+D "Materiales compuestos" . Universidad de Cadiz, España.

**F. París**

Grupo de ERM .Escuela de Ingenieros. Universidad de Sevilla. España

### **RESUMEN**

Se revisan las alternativas usadas, en el ámbito de los composites, para la determinación de las tensiones en puntos de la superficie generalizada de recipientes a presión de forma cilíndrica sometidos en exclusiva a la acción de sobrepresión interior. La revisión se complementa con la de los criterios de fallo empleados. Se comparan los resultados obtenidos para el campo de tensiones mediante: modelos analíticos simplificados (Teoría Clásica de Laminados y Cálculo de red), modelos analíticos generales (Formulación de Parnas-Lekhmitskii), modelos numéricos de softwares comerciales y medidas de laboratorio. La comparación de los criterios de fallo implica a los siguientes: Tsai-Hill, Tsai-Wu, Hoffman, Tensión máxima, Deformación máxima y AMS3 (AE). Se señalan los resultados consistentes entre todos los estudios, (ángulo óptimo de tejido y secuencias de apilado) y se evidencian y discuten aquéllos otros contradictorios, dando pie a nuevas líneas de trabajo.

### **1. INTRODUCCIÓN**

La búsqueda de soluciones de transporte más limpias ha potenciado el desarrollo de tecnologías de propulsión y producción de energía basadas en combustibles gaseosos. La reducción del peso de los equipos es uno de los vectores principales de diseño, al impactar sobre el coste de la inversión inicial y, especialmente, sobre el coste operativo del medio de transporte en toda su vida útil. Los recipientes a presión en aplicaciones de transporte han de satisfacer, además, los principios fundamentales de seguridad y de autonomía del vehículo. Actualmente la industria astronáutica trabaja con presiones de almacenamiento de hasta 300 MPa, siendo presiones de hasta 100 MPa las usadas en los vehículos terrestres piloto (Gardiner et al. 2009). Presiones tan elevadas escapan del alcance de las normas estándar del diseño industrial con composites, (Campbell 2008). Una de las formas predominantes en el diseño de recipientes a presión en la industria es la cilíndrica; a ello contribuye su sencilla fabricación e integración en el lay-out de procesos industriales. El reparto de esfuerzos en este caso es muy heterogéneo en su superficie generalizada, siendo, para una determinada sobrepresión relativa  $P_{Int} > P_{Ext}$ , del orden de dos veces mayor en la dirección transversal del cilindro que en su dirección longitudinal, Figura 1. Este perfil tensional los hace ser candidatos óptimos para que se plantee el uso de composites en su fabricación. La elevada resistencia específica de

estos materiales contribuye a satisfacer las expectativas de reducción de tara de los equipos y la no existencia de fuertes exigencias térmicas permite recurrir a composites de matriz polimérica, que, además, muestran excelente estabilidad química frente a las agresiones ambientales, suponiendo bajos costes de mantenimiento del recipiente y larga vida útil.

Los estudios en estos recipientes se concentraron inicialmente en el análisis de la distribución de tensiones a través de las láminas del material compuesto (Tauchert 1981), (Adali et al. 1993), y en la validación de criterios de fallo de primera lámina (Reddy et al. 1987), (Kam et al. 1995), (Sher et al. 1996), (Lai et al. 1999).

En este trabajo, realizamos una revisión que permitirá identificar los resultados consistentes de entre los diferentes estudios publicados en los últimos 10 años, así como también aquéllos contradictorios que darán pie al desarrollo de nuevas líneas de trabajo.

## 2. FORMULACIÓN DEL PROBLEMA

### 2.1. Definición física del problema

El recipiente a presión sujeto a estudio responde a la geometría de la Figura 1. Las referencias y la notación expuestas en la imagen son las empleadas en los apartados siguientes del artículo. Se asumen láminas ortótropas con adhesión perfecta entre sí.

El recipiente se encuentra exclusivamente solicitado por una carga estática correspondiente con una sobrepresión interior de valor  $P > 0$ , ( $P = P_{\text{Int}} - P_{\text{Ext}}$ ).

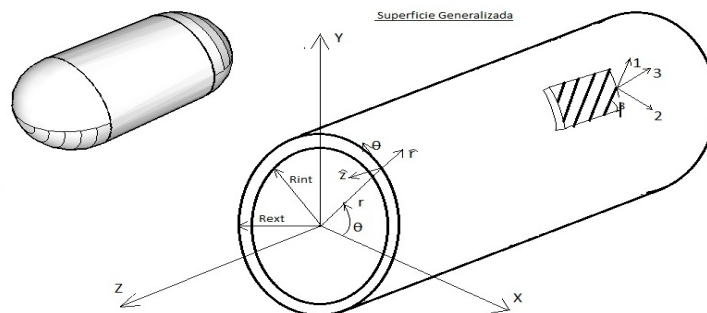


Fig. 1. Superficie generalizada de un recipiente cilíndrico.

### 2.2. Presentación de las alternativas para el cálculo de los esfuerzos

Los siguientes modelos de cálculo se han seleccionado de entre los publicados en el último decenio, considerándose muestra representativa de los sistemas más empleados:

#### 2.2.1. Modelos analíticos simplificados

- Teoría Clásica de Laminados (TCL), (Chang 2000), (Parnas et al. 2002), (Rao et al. 2009).
- Cálculos de Red. (Rao et al. 2009), (Onder et al. 2009), (Suemasu et al. 2010).
- Modelo de Lámina Generalizada particularizado por Parnas para el laminado angle-ply a partir de la formulación general de Lekhnitskii sobre el material anisótropo (MLG-PL), (Parnas et al. 2002), (Onder et al. 2009).
- Modelos numéricos de elementos finitos incluidos en softwares comerciales, (Nastran (Chang 2000), ANSYS 10.0 (Onder et al. 2009), Abaqus 6.2 (Suemasu et al. 2010)).

### 2.3. Criterios de fallo y procedimientos empleados para la determinación del fallo de primera lámina (FPL) del recipiente en la bibliografía seleccionada

Tensión Máxima (Onder et al. 2009); Deformación Máxima (Chang 2000), (Onder et al. 2009); Hoffmann & Tsai-Hill (Chang 2000), (Parnas et al. 2002); Tsai-Wu (Chang 2000), (Parnas et al. 2002), (Rao et al. 2009), (Onder et al. 2009), Procedimiento experimental por registro de la emisión acústica del fallo de primera lámina AMS 3 (Chang 2000).

### 2.4. Relación de procedimientos empleados para la determinación del fallo de última lámina (FUL) del recipiente

- e) Aplicación de criterios de fallo a primera lámina, con factor reductor de la capacidad portante en la lámina fallada del 90%, y resolución iterativa, (Rao et al. 2009)
- f) Test del recipiente sometido a sobrepresión interior creciente en cámara transparente de seguridad (CTS). con monitorización visual de la contención, (Onder et al. 2009).

## 3. RESULTADOS

Todos los autores coinciden en que la configuración más adecuada para el apilado de las láminas de la zona cilíndrica en la superficie generalizada es de tipo angle-ply ( $\pm \theta^\circ$ ) simétrico (LAPS). Rao et al. (2009) y Onder et al. (2009) han estudiado apilados angle-ply antisimétricos alcanzando similares prestaciones a sus equivalentes simétricos; no obstante estas configuraciones muestran, según los estudios citados, una mayor sensibilidad a los efectos termohigrométricos y a las desviaciones del ángulo de tejido respecto del ángulo óptimo, lo que los hace desaconsejables para esta aplicación.

El ángulo de tejido óptimo para el LAPS se ha analizado empleando diferentes enfoques. La resolución del problema de optimización unidimensional con el el ángulo de tejido ( $\theta$ ) como variable de diseño en las ecuaciones del modelo del Cálculo de Red da lugar a un valor de  $\theta$  entre  $54^\circ$  y  $55^\circ$ , (Rao et al. 2009), (Onder et al. 2009). La TCL, el MLG-PL y los ensayos experimentales, han confirmado el entorno de valores óptimos del ángulo de tejido. La Figura 2. presenta estos resultados.

Las tensiones y fallo en los recipientes de referencia se han obtenido según la Tabla 1.

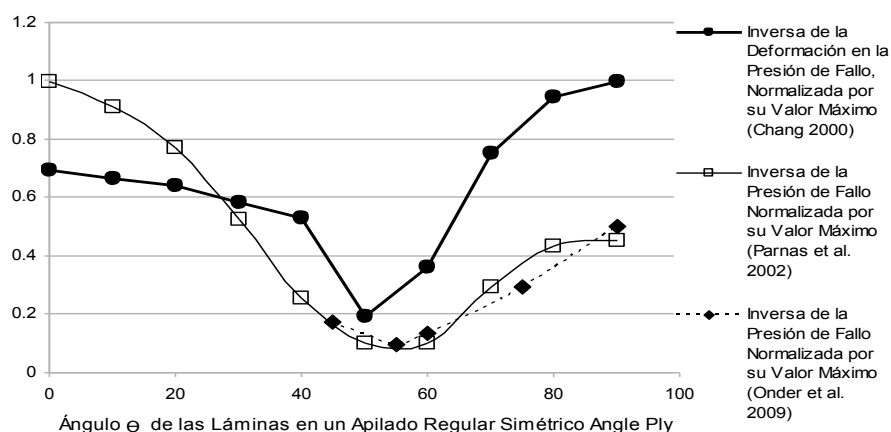


Fig. 2. Variación de la resistencia al fallo en función del ángulo de tejido.

Ref	Recipiente Material	Rint. / Esp. [mm]	Resolución Tensiones	Criterio	Tensión de Fallo Calc. (TFC) [MPa]	Valor de Ref. Exper. (VR) [MPa]	Método Determinación Experimental	Diferen. % Dif. = $\frac{TFC-VR}{VR} \times 100$	Porcent. (TFC-VR)	Fallo
Chang 2000	[(+54)x2]s/ Graph-Epoxi	150 / 3	TCL	Def. Máx.	7,05	5,39	AMS3	30.80%		FPL
Chang 2000	[(+54)x2]s/ Graph-Epoxi	150 / 3	TCL	Hoffman	5,29	5,39	AMS3	-1.86%		FPL
Chang 2000	[(+54)x2]s/ Graph-Epoxi	150 / 3	TCL	Hill	5,38	5,39	AMS3	-0.19%		FPL
Chang 2000	[(+54)x2]s/ Graph-Epoxi	150 / 3	TCL	Tsai-Wu	5,26	5,39	AMS3	-2.41%		FPL
Chang 2000	[(+54)x3]s/ Graph-Epoxi	150 / 4,5	TCL	Def. Máx.	9,31	7,6	AMS3	22.50%		FPL
Chang 2000	[(+54)x3]s/ Graph-Epoxi	150 / 4,5	TCL	Hoffman	7,32	7,6	AMS3	-3.68%		FPL
Chang 2000	[(+54)x3]s/ Graph-Epoxi	150 / 4,5	TCL	Hill	7,51	7,6	AMS3	-1.18%		FPL
Chang 2000	[(+54)x3]s/ Graph-Epoxi	150 / 4,5	TCL	Tsai-Wu	7,28	7,6	AMS3	-4.21%		FPL
Chang 2000	[(+54)x4]s/ Graph-Epoxi	150 / 6	TCL	Def. Máx.	11,45	9,61	AMS3	19.15%		FPL
Chang 2000	[(+54)x4]s/ Graph-Epoxi	150 / 6	TCL	Hoffman	9,23	9,61	AMS3	-3.95%		FPL
Chang 2000	[(+54)x4]s/ Graph-Epoxi	150 / 6	TCL	Hill	9,52	9,61	AMS3	-0.94%		FPL
Chang 2000	[(+54)x4]s/ Graph-Epoxi	150 / 6	TCL	Tsai-Wu	9,22	9,61	AMS3	-4.06%		FPL
Parnas et al. 2002	Simétrico (± 53°)s/ Graph-Epoxi	Rex/Rin =1.05	TCL	Promedio (T-Wu, T-Hill, Hoff)	11,2	No existe	No existe	No existe		FPL
Parnas et al. 2002	Simétrico (± 53°)s/ Graph-Epoxi	Rex/Rin =1.05	TLG-PL	Promedio (T-Wu, T-Hill, Hoff)	11,2	No existe	No existe	No existe		FPL
Parnas et al. 2002	Simétrico (± 53°)s/ Graph-Epoxi	Rex/Rin =1.05	TCL	Promedio (T-Wu, T-Hill, Hoff)	12,7	No existe	No existe	No existe		FPL
Parnas et al. 2002	Simétrico (± 53°)s/ Graph-Epoxi	Rex/Rin =1.05	TLG-PL	Promedio (T-Wu, T-Hill, Hoff)	15	No existe	No existe	No existe		FPL
Rao et al. 2009	[(90±27,2/ 90±27,2/ 90)x2]ss/ Graph-Epoxi	175 / 3,2	TCL	Tsai-Wu	12,4	No existe	No existe	No existe		FUL
Onder et al. 2009	[± 45]ss/ Eglass-Epoxi	50 / 1,6	TLG-PL	Tsai-Wu	8,8	8,4	CTS	4.76%		FUL
Onder et al. 2009	[± 45]ss/ Eglass-Epoxi	50 / 1,6	ANSYS 10.0	Tsai-Wu	6,2	8,4	CTS	-26.19%		FUL
Onder et al. 2009	[± 45]ss/ Eglass-Epoxi	50 / 1,6	ANSYS 10.0	Def. Máx.	5	8,4	CTS	-40.48%		FUL
Onder et al. 2009	[± 45]ss/ Eglass-Epoxi	50 / 1,6	ANSYS 10.0	Tens. Máx	4,7	8,4	CTS	-44.05%		FUL
Onder et al. 2009	[± 55]s/ Eglass-Epoxi	50 / 1,6	TLG-PL	Tsai-Wu	10,8	10	CTS	8.00%		FUL
Onder et al. 2009	[± 55]s/ Eglass-Epoxi	50 / 1,6	ANSYS 10.0	Tsai-Wu	7,3	10	CTS	-27.00%		FUL
Onder et al. 2009	[± 55]s/ Eglass-Epoxi	50 / 1,6	ANSYS 10.0	Def. Máx.	6,5	10	CTS	-35.00%		FUL
Onder et al. 2009	[± 55]s/ Eglass-Epoxi	50 / 1,6	ANSYS 10.0	Tens. Máx	4,2	10	CTS	-58.00%		FUL
Onder et al. 2009	[± 60]s/ Eglass-Epoxi	50 / 1,6	TLG-PL	Tsai-Wu	8,1	7,4	CTS	9.46%		FUL
Onder et al. 2009	[± 60]s/ Eglass-Epoxi	50 / 1,6	ANSYS 10.0	Tsai-Wu	7,2	7,4	CTS	-2.70%		FUL
Onder et al. 2009	[± 60]s/ Eglass-Epoxi	50 / 1,6	ANSYS 10.0	Def. Máx.	6,4	7,4	CTS	-13.51%		FUL

Tabla 1. Recipientes resueltos: métodos y criterios de fallo.



#### 4. DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

Los recipientes de pared delgada ( $R_{ext}/R_{int} \leq 1,10$ ), se pueden resolver con un grado de fiabilidad aceptable (desviaciones  $< \pm 5\%$ ) para la determinación del fallo a primera lámina. Para estos recipientes, tanto la TCL como el MLG-PL son adecuados para resolver el campo de tensiones, siendo el criterio de fallo de Tsai-Wu fiable en ambas alternativas. En este mismo tipo de recipientes, el MLG-PL desarrollado por Parnas et al. (2002) y empleado por Onder et al. (2009), se ha demostrado válido para calcular la presión de fallo de última lámina mediante el criterio de Tsai-Wu, registrándose desviaciones inferiores al  $\pm 10\%$  respecto de los valores obtenidos experimentales.

El uso de la TCL en recipientes a presión de forma cilíndrica para el cálculo del fallo a última lámina no se encuentra validado experimentalmente. A pesar de existir varios modelos de degradación para el fallo progresivo de las láminas, los experimentos de verificación realizados hasta la fecha no son concluyentes respecto de su idoneidad, no existiendo un modelo justificado que aborde sobre consideraciones micromecánicas o físicas el daño acumulado del laminado tras el fallo de la primera de sus láminas.

El MLG-PL resulta atractivo al no introducir en su formulación las limitaciones propias de las simplificadas hipótesis que se utilizan en la TCL. De este modo, la formulación del MLG-PL para este tipo de recipiente a presión podría demostrarse válida para las tensiones en cualquier tipo de recipiente de esta familia. Onder et al. (2009) han probado este hecho para un caso particular de recipiente a presión de pared delgada, no habiéndose encontrado, en la bibliografía revisada hasta la fecha, ningún estudio que intente validar la idoneidad general de este modelo para todo tipo de recipientes independientemente de su ratio de diámetros.

Las tendencias observadas hasta la fecha en las soluciones obtenidas vía TCL y vía MLG-PL en recipientes con LAPS tejidos en el entorno del ángulo óptimo poseen sesgos opuestos respecto de los valores de solución experimental obtenidos, otorgando la TCL resistencias infravaloradas respecto de las experimentalmente mostradas y el MLG-PL unas sobrevaloradas. La desviación típica de este último método, es coherente con la que se registra en los materiales industriales convencionales y sus modelos elasto-plásticos, que tienden a sobrevalorar sus prestaciones al no poder considerar efectos microestructurales. Esta diferencia es tanto menor cuanto más bajo es el cociente  $R_{ext}/R_{int}$ , resultando que el valor real de la presión de fallo experimental del laminado queda siempre acotada entre ambos valores frontera.

Los modelos de elementos finitos implementados actualmente en softwares comerciales para la resolución de este tipo de problemas impiden un control de los resultados obtenidos, quedando el diseñador expuesto a soluciones numéricas carentes de respaldo físico, lo que justifica, p.ej. la dispersión de las soluciones numéricas de la Tabla 1.

La imprecisión de los modelos analíticos se acrecienta ante la imposibilidad efectiva de validar mediante experimentos las tensiones calculadas en el interior del perfil y por la inexistencia de un criterio de fallo definitivo. El trabajo ha evidenciado que el criterio de Tsai-Wu es el más ampliamente aceptado por la comunidad científica en este tipo de problemas, originando soluciones de precisión aceptable.

#### 5. CONCLUSIONES

El laminado óptimo para la superficie cilíndrica generalizada, en recipientes de cualquier ratio  $R_{ext}/R_{int}$ , es el angle-ply simétrico con ángulo de tejido entre  $51^\circ$  y  $58^\circ$ .

La mayoría de los estudios presentados en este ámbito se han basado en recipientes de pared delgada. Son de este tipo todos los recipientes que se han empleado cuando se han

publicado trabajos que incluyen contraste experimental de las soluciones analíticas. Para ellos, la TCL permite, empleando el criterio de fallo de Tsai-Wu, determinar el fallo de primera lámina del laminado con precisiones del  $\pm 5\%$ , existiendo validación experimental de este resultado.

No existen estudios que confirmen la validez de la TCL para la resolución del fallo de la última lámina. Los modelos de degradación progresiva revisados no se basan en consideraciones micromecánicas del laminado sino en hipótesis heurísticas.

Los softwares comerciales de elementos finitos sólo son adecuados para problemas en los que se posee un elevado grado de conocimiento físico del mismo, tal que haya permitido hacer un ajuste preciso del modelo.

El MLG-PL para la superficie cilíndrica generalizada del recipiente a presión permitiría resolver cualesquiera tipo de recipientes independientemente de su relación  $R_{ext}/R_{int}$ . Por ahora, la formulación sólo se ha validado experimentalmente, con resultados satisfactorios en recipientes de pared delgada, (Onder et al. 2009). El desarrollo de una investigación sistemática tendiente a analizar la validez del MLG-PL para recipientes de pared generalizada podría suponer un cambio radical en el diseño de estos recipientes.

## REFERENCIAS

- ADALI S, SUMERS EB, VERIJENKO VE. (1993) Optimization of laminated cylindrical pressure vessels under strength criterion. *Comp Struct*; 25:305-12.
- CAMPBELL S. (2008) CNG Transportation utilizing composite pressure vessels, Trans Ocean Gas Inc.
- CHANG RR. (2000) Experimental and theoretical analyses of first-ply failure of laminated composite pressure vessels. *Comp Struct*; 49:237-243.
- GARDINER M, SATYAPAL S. (2009) Energy requirements for hydrogen gas compression and liquefaction as related to vehicle storage needs. Record # 9013, DOE Hydrogen Program Record.
- LAI FM, KAM TY. (1999) Experimental and theoretical predictions of first-ply failure strength of laminated composite plates. *Int J Solids Struct*; 36:2379-95.
- KAM TY, SHER HF. (1995) Nonlinear and first-ply failure analysis of laminated cross-ply plates. *J Comp Mater*; 29:463-82.
- ONDER A, SAYMAN O, DOGAN T, TARAKCIOGLU N. (2009) Burst failure load of composite pressure vessels, *Comp Struct*; 89: 159-166.
- PARNAS L, KATIRCI N. (2002) Design of fiber-reinforced composite pressure vessels under various loading conditions. *Comp Struct*; 58:83-95.
- RAO KVJ, MADHAVI M, NARAYANA RAO K. (2009) Design and analysis of filament wound composite pressure vessel w.integrated-end domes, *Def Sci J*; 59:73-81.
- REDDY JN, PANDEY AK. (1987) A first ply failure analysis of composite laminates. *Comput Struct*; 25(3):371-93.
- SHER HF, KAM TY, CHAO TN, CHANG RR. (1996) Predictions of deflection and first-ply failure load of thin laminated composite plates via the finite elements approach. *Int J Solids Struct*; 33:375-98.
- SUEMASU H, SAKAJIRI K. (2010) A failure mechanism of pressure vessels from filament-wound hoop layer, *J Comp Mat*; 44:657-673
- TAUCHERT TR. (1981) Optimum design of a reinforced cylindrical pressure vessel, *J Comp Mater*; 15:390-402.
- TSAI SW, HAHN HT. (1980) Introduction to composite materials. Tech Westport, CN.

## **Influence of clay and polymer on the morphology and properties of PVOH/clay aerogels**

**M. Sánchez-Soto, J. Rojas, S. Illescas, T. Abt, M. A. Cáceres,**  
Centre Català del Plàstic, Universitat Politècnica de Catalunya, Colom 114, 08222  
Terrassa, Spain.

**A. Aróstegui**  
Mechanical and Industrial Production Department, Mondragon Unibertsitatea,  
Loramendi, 4, 20500 Arrasate-Mondragon, Spain.

### **ABSTRACT**

In this work we have studied the influence of the amount of clay and polyvinyl alcohol (PVOH) in PVOH/clay aerogels composites. Aerogels were formed by freeze-drying of an aqueous PVOH/clay gel. Foamed-like materials have been created consisting in a three-dimensional clay structure covered by the polymer as assessed by SEM observations. The most important parameter defining morphology and properties was the amount of polymer whereas changes in the amount of clay were found to have less effect on properties. The addition of polymer increased the bulk density and enhanced the composites' mechanical properties which were measured both at low and high strain rates. At low strain rates the behaviour resembles the one of typical foam, showing an elastic response at low strains, followed by a plateau and a final densification at high strains. Under impact, the same trend was observed in those aerogels having less quantity of polymer. However, after the initial elastic response a continuous slope on the force-displacement curve until reaching the maximum load was found in the compositions with 5%wt or more polymer. With 10% of polymer the aerogel was almost fully elastic with a permanent plastic deformation of 3.7% under impact energy of about 2J.

### **1. INTRODUCTION**

The term aerogel is used to describe essentially inorganic materials containing large amounts of air and having densities typically in the range 0.01-0.1 g/cm<sup>3</sup>. As was first reported by Mackenzie (1952) it is possible to form three-dimensional lamellar structures when particles, such as clays, are rearranged in a liquid solution that is frozen. These structures are formed by the volume expansion and alignment of clay platelets due to the ice growth driving force. Recently, a novel procedure to generate polymer/clay aerogel composites was reported by Bandi et al. (2005, 2006). In this process, smectic clays were gelled in water and combined with a hydrophilic polymer capable of creating interfacial interactions with clays. When this clay/polymer solution was freeze-dried an ultra-light polymer/clay foam-like composite was obtained. Polymer/clay aerogels have a lamellar structure with layer thicknesses of about 1-5 µm and interlayer distances of about 20-100 µm. Depending on the particles characteristics

and the type of polymer selected, aerogels can be tailored to exhibit specific functional properties representing an excellent alternative for a variety of applications.

Due to its relative low cost, excellent solubility in water and strong interaction with clays, PVOH is an excellent candidate for creating polymer/clay aerogels. The resulting properties are similar to those of conventional polystyrene expanded foam, or polyurethane foams used in packaging or cushioning applications (Gwaryla et al. 2008). Although most of the PVOH/clay composites properties have been characterized previously (Alhassan et al. 2010), some important issues like the influence of polymer and clay ratio or the behaviour under impact are still not fully evaluated over a wide range of compositions. In the present work this behaviour is analysed.

## 2. EXPERIMENTAL SECTION

### 2.1 Materials and sample preparation

Poly(vinyl alcohol) (PVOH) 98-99% hydrolysed with  $M_n \approx 30\,000$ -50,000 g/mol (Sigma Aldrich), sodium montmorillonite (PGW grade, Nanocor Inc.) having a cation exchange capacity of 145 mequiv./100 g and deionized water were used as raw materials. Aerogels were prepared combining clay gels and polymer solutions. Firstly, clay gels were made by dispersing the desired amount of clay in deionized water with the help of a mixer working at 6000 rpm. Secondly, the polymer solutions were prepared by dissolving the corresponding amount of PVOH in water by stirring and heating at 80 °C until a clear solution was observed. Finally, the combination of both solutions was stirred at low speed. The final solutions were poured in plastic vials having 31mm diameter and 44mm height. The mixtures were coded  $xP-yC$  where  $x$  corresponds to polymer and  $y$  relates to clay weight. The aerogel solutions were then frozen in an ethanol/dry ice bath at -80°C for 30 minutes and finally freeze-dried in a Telstar lyophilizer.

### 2.2 Morphology

The morphology of the resultant aerogels was studied through scanning electron microscopy (SEM). A small crack was introduced in the aerogels with a razor blade and subsequently samples were cryo-fractured after immersion in liquid nitrogen. Prior to observation samples were sputter-coated with a thin palladium layer.

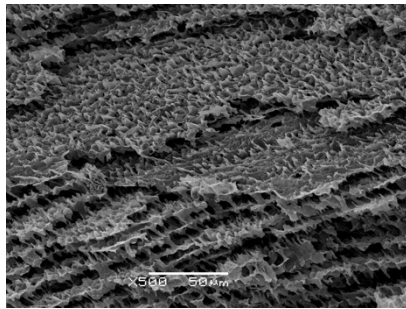
### 2.3 Density and Mechanical Properties

Aerogels specimens were cut and polished to form flat cylinders of 25 mm diameter and 25-30 mm height. The apparent density was calculated by weighting and carefully measuring the dimensions of the specimens. The samples were uniaxially compressed using a Galdabini universal testing machine at a crosshead rate of 1mm/min up to 70 % strain. Impact test were performed in instrumented Ceast Dartvis 16000 testing equipment using a piezometric sensor and a flat headstock of 50 mm. A total mass of 2 kg was dropped from a 100 mm height giving initial impact energy of 1.962 J.

### 3. RESULTS AND DISCUSION

#### 3.1 Morphology.

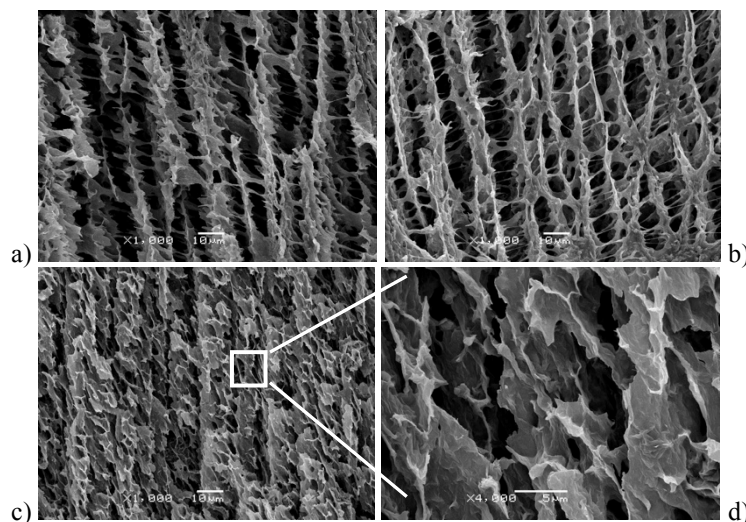
The PVOH/clay aerogels exhibit a lamellar morphology in which clay platelets appear arranged in layers separated by a group of holes. The pocket holes, as can be observed in Figure 1, correspond to the position previously occupied by the ice that was removed during the freeze-drying process. The larger the portion of voids between layers, the lower the density of aerogels formed. In the cylinder-shaped aerogel specimens, the



orientation of layers was mainly radial and vertical because ice crystal nucleation initiated mainly on cylinder walls and growth towards the center of the cylinder. Due to the large temperature gradient at the surface, it is likely that these crystals grow in the shape of dendrites. Although radial alignment was the prevailing orientation, it was not fully continuous because of distortions and collisions occurred between growing ice paths.

**Fig. 1. Lamellar structure of a PVOH/clay aerogel.**

In Figure 2 it can be observed that the spacing between layers remains constant of about 8-12  $\mu\text{m}$  for the two first compositions (a,b). For the 10P-10C sample a dense structure is obtained. PVOH is known to strongly interact with clay platelets creating a viscous solution, as result a more continuous aerogel structure is formed in which the clay layers are connected by a polymer net. When the amount of polymer was increased the fraction that connects adjacent layers increased as well (Figure 2).

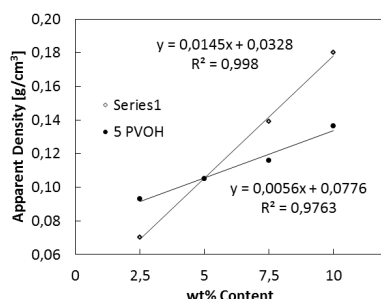


**Fig. 2. SEM image aerogel a) 2.5P-2.5C, b) 5P-5C c) 10P-10C, d) detail of C.**

It should be mentioned that only certain compositions resulted in coherent aerogels. When the ratio between polymer and clay was extreme (10P-2.5C or 10C-2.5P) aerogels were not mechanically stable. In the first case, the shrinkage caused the collapse of layers, whereas in the second case the amount of polymer was not enough to bind clay layers and give adequate mechanical properties.

### 3.2 Density and mechanical properties

The aerogel density has been found to linearly increase with the polymer content (Alhassan et al. 2010). In Figure 3 it can be seen that this tendency is also valid for the



clay content. Variations in the amount of clay at fixed polymer amount (5 PVOH curve) have three times lower effect in the apparent density than variations in the polymer amount at constant clay mass (5 clay curve). This means that for the cases where total mass of solids (polymer + clay) added were constant, i.e. 7.5P-5C and 5P-7.5C, the final aerogel volume was lower with higher amount of polymer.

**Fig. 3. Apparent density of aerogels.**

The viscosity of the precursor solution increases more rapidly with the amount of polymer rather than with the amount of clay. This viscosity increase slows the rate of crystal growth by slowing the rate of water diffusion to the surfaces of growing crystals, generating smaller ice crystals thus reducing the volumetric expansion of the aerogel.

The low-strain rate compressions of aerogels yield the typical behaviour of elastic-plastic foams. At very low strains (<5%), an elastic response was observed followed by a plateau at intermediate strains and a final densification occurred at high strains as shown in Figure 4. The effect of clay is clearly seen as an increase of both the compression modulus and the maximum compressive stress. To analyse the influence of polymer content in the mechanical properties of the PVOH/clay aerogels the quantity of one of the components was kept constant (5%w). The compressive strength at 10% of deformation and the modulus were found to present power-law dependence. However, the polymer content was found to have stronger influence than clay as was also observed for the density. In the aerogel structure PVOH plays the dominant role due to encapsulation and bridging of clay particles. A strong hydrogen bonding is generated between hydroxyl groups of PVOH and silanol groups on the clay surface (Alhassan et al. 2010). Therefore, the amount of polymer is expected to cause a substantial improvement on the mechanical properties under compression. Moreover, the fraction of polymer connecting adjacent clay layers prevents them from separating or premature buckling. The exponent defining the polymer dependence was 2 for 10% compressive strength and 2.4 for the modulus. However when the amount of clay varied the exponent remained unchanged at about 0.9 for both strength and modulus (Figure 5).

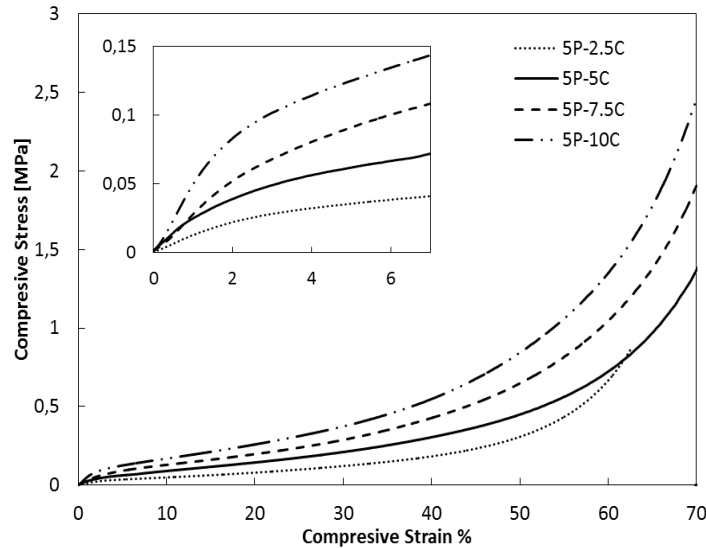


Fig. 4. Stress-strain compression curves for 5%wt polymer aerogels.

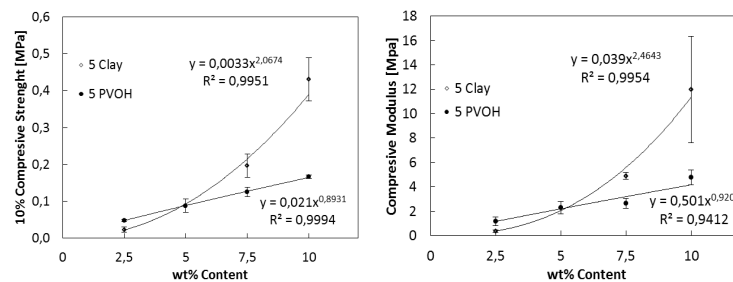


Fig. 5. Compressive strength and modulus evolution vs. polymer and clay content.

The behaviour of PVOH/clay aerogels at constant impact energy is represented in Figure 6. The aerogels were found to follow similar trend than the observed at low speed. The maximum force developed during the impact was observed at 10 % wt of PVOH whereas the minimum was found at the lowest polymer content (2.5% wt.). It should be mentioned that the 10P-5C aerogel exhibit the greatest elasticity region and highest modulus, approaching the behaviour of pure PVOH. 2.5 wt% PVOH aerogel composites presented the highest strains which were about 50%, meaning that the energy absorption was produced mainly due to clay layers collapse. On the contrary, when the amount of polymer was higher, as in 10P-5C samples, the structure behaved in a more rigid manner showing a maximum strain of 16% with almost completely recovery of original dimensions after the impact. The plastic deformation was of about 3.7% for this composition. Variations in the amount of clay at fixed proportion of polymer (5P-yC series) did not cause variations on the aerogels' impact response.

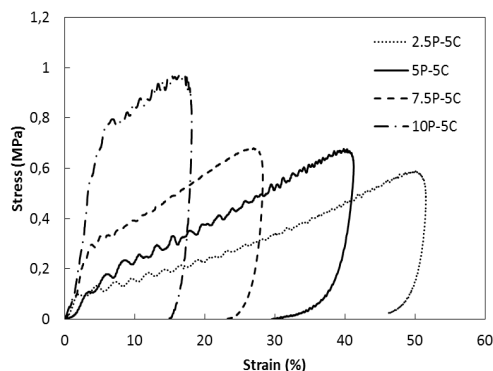


Fig 6. High strain rate stress-strain curves for aerogels.

#### 4. CONCLUSIONS

Different PVOH/clay aerogels with compositions ranging between 2.5 % wt and 10% wt. either with polymer and clay have been obtained. The apparent density has been found to be mainly dependent on polymer content rather than on clay. The major contribution of PVOH to the precursor solution viscosity yields lower aerogel volume and higher densities. The mechanical behaviour observed at low and high strain rates indicates that the amount of polymer plays the major role on properties while clay content has minor effect. Nevertheless, a minimum clay level (2.5%wt) is necessary to obtain mechanically robust aerogels. In terms of the microstructure, an increase in the amount of PVOH implies that a greater polymer fraction is linking adjacent clay layers, preventing from early failure of the aerogel.

#### ACKNOWLEDGEMENTS

The authors would like to thank the financial support received from the Ministerio de Ciencia e Innovación (Spain) through the grant referenced SAB2009-0129

#### REFERENCES

- ALHASSAN, S.M. QUTUBUDDIN, S. SCHIRALDI, D. (2010) Influence of electrolyte and polymer loadings on Mechanical Properties of Clay Aerogels. *Langmuir*, 26, pp. 12198-12202
- BANDI, S. BELL, M. SCHIRALDI, D.A. (2005) Temperature-Responsive Clay Aerogel Polymer Composites. *Macromolecules*, 38, pp. 9216-9220.
- BANDI, S. SCHIRALDI, D.A. (2006) Glass Transition Behavior of Clay/Poly(vinyl alcohol) Composites. *Macromolecules*, 39(19), 6537-6545.
- GWARYLA, M.D. NEZAMZADEH, M. SCHIRALDI, D.A.(2008) Foam-like materials produced from abundant natural resources. *Green Chemistry*, 10, pp.1078-1081.
- MACKENZIE R.C. (1952) Clay-water relationships. *Nature* 39, pp. 351-352.



## Degradación fotooxidativa de elastómeros NBR/SiO<sub>2</sub>

**X. Colom, X. Cañavate, F. Carrillo, F.A. Mateu**

Departamento de Ingeniería Química de la Escola de Enginyeria de Terrassa,  
Universitat Politècnica de Catalunya, España

### RESUMEN

Mediante este estudio se pretende determinar la influencia de tres antioxidantes IPPD (N-isopropil-N'-fenil-p-fenilendiamine), WingstayL y TMQ en elastómeros NBR/SiO<sub>2</sub>, cuando se someten a un proceso de degradación fotooxidativa en cámara XenonTest a 38°C y 69% HR durante distintos periodos de tiempo de exposición (hasta 25 días). Para conocer la influencia de cada uno de los distintos antioxidantes en el proceso de degradación fotooxidativa, se ha caracterizado el comportamiento mecánico (módulo de Young, resistencia a tracción, deformación a rotura y tenacidad), en función del tiempo de exposición, asimismo también se ha caracterizado el mecanismo de degradación específico para cada antioxidante mediante FTIR/ATR y se ha observado la influencia de estos antioxidantes en los fenómenos de rotura mediante SEM.

Los resultados obtenidos ponen de manifiesto que las propiedades mecánicas de las muestras NBR/SiO<sub>2</sub> con antioxidante IPPD presenta un comportamiento mejor a las muestras con antioxidantes TMQ y Wingstay L.

La diferencia más significativa se observa en el módulo elástico, el cual permite conocer el grado de entrecruzamiento que se generan en el NBR debido a la degradación fotooxidativa. En las muestras de NBR/SiO<sub>2</sub> IPPD aparecen los primeros indicios de rigidización con tiempos de exposición superiores a 200 horas. Por el contrario en las muestras con TMQ, Wingstay L o la muestra en blanco aparecen partir de 50h de exposición.

La pérdida de propiedades mecánicas está asociada con la desaparición de los dobles enlaces de la cadena principal, y con la formación de grupos vinílicos laterales y ramificaciones, que producen los entrecruzamientos inter, intracadena. Este proceso de oxidación se produce por vía radicalaria y se ve minimizado por la presencia de IPPD, el cual evita el decremento de las propiedades mecánicas.



## **Influencia de la adición de una arcilla natural a compuestos de matriz polimérica**

**B. González,**

Departamento de Ingeniería Química y del Medio Ambiente, UPV/EHU, España.

**A. Valea,**

Departamento de Ingeniería Química y del Medio Ambiente, UPV/EHU, España.

**M.L. González**

Departamento de Ingeniería Química y del Medio Ambiente, UPV/EHU, España.

### **RESUMEN**

El trabajo que se muestra a continuación trata sobre la incorporación de un filosilicato, la montmorillonita sódica (MMT), a aleaciones de polímeros termoplásticos como son el polipropileno (PP) y la poliamida 6 (PA6). Las mezclas de estos dos termoplásticos generan nuevos materiales con nuevas propiedades mejoradas respecto a las de sus homopolímeros por separado. Al ser estos homopolímeros inmiscibles entre sí, se ha requerido de un agente compatibilizante, el propilenmaleato (PP-g-AM), que mejora su miscibilidad. Además, esta mejora en las propiedades termomecánicas se ve incrementada con la introducción de la MMT, sobre todo si se consigue su introducción a escala nanométrica. El objetivo principal de este trabajo se basa en establecer una correlación entre la morfología de estas mezclas con las propiedades térmicas y mecánicas de las mismas. Los resultados obtenidos nos muestran que existe una mejora en las propiedades mecánicas de estos materiales al adicionar la arcilla sin modificación previa, ya que queda mecánicamente anclada en la matriz de poliamida 6.

### **1. INTRODUCCIÓN**

Las mezclas físicas de polipropileno (PP) y poliamida (PA) han recibido mucha atención en los últimos tiempos debido a que combinan las propiedades termodinámicas de la poliamida y la facilidad de procesado del polipropileno <sup>[1 - 5]</sup>. Pero aunque las mezclas de polímeros polipropileno/poliamida sean inmiscibles, debido a su diferente polaridad y morfología cristalina, sus mezclas generalmente nos conducen a sistemas multifásicos <sup>[6, 7]</sup> cuyas propiedades dependen en gran medida de la dispersión mutua de los componentes. Las propiedades mecánicas de estas mezclas inmiscibles, que presentan una baja adhesión interfacial y una elevada tensión interfacial entre las fases dispersa y continua, pueden ser modificadas con la adición de un agente compatibilizante <sup>[8, 9]</sup>, el cual mejora la adhesión interfacial y la dispersión de las fases.

En un intento de incrementar la compatibilidad entre estos polímeros, se ha empleado un agente compatibilizante como tercer compuesto en la mezcla. Dicho compuesto se basa en polipropileno funcionalizado con anhídrido maleico (PP-g-AM) <sup>[10 -14]</sup>. Para sistemas PP/PA6/PP-g-AM existen maneras diferentes de obtener mezclas con condiciones reactivas y no reactivas; lo ideal es que con una etapa sencilla de mezclado

se consiga obtener la mejor estabilidad morfológica, lo que significa que la mezcla es homogénea y que se obtendrán resultados favorables en los ensayos mecánicos y térmicos <sup>[15-16]</sup>.

Por otra parte, se ha estudiado un tipo particular de arcilla natural, la montmorillonita (MMT). Esta arcilla, perteneciente a la familia de los filosilicatos, tiene la particularidad de que en medio acuoso es capaz de hincharse hasta conseguir unas veinte veces su volumen inicial; esto es posible gracias a la separación interlaminar de sus capas. Además, la modificación de esta arcilla de forma orgánica debería favorecer la intercalación del polímero matriz en su seno. Esta modificación se ha llevado a cabo mediante una sal de amonio cuaternario (bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB)). Este tensioactivo catiónico nos ha permitido el intercambio catiónico de los iones sodio de la montmorillonita.

En el presente trabajo hemos estudiado la incorporación de la montmorillonita a mezclas de PA6/PP con ayuda de un agente compatibilizante. El proceso de incorporación de la montmorillonita fue en fundido. La relación de homopolímeros fue PA6/PP: 60/40 ya que precisamente fue ésta relación la que mejores resultados obtuvo en estudios previos. Una vez hechas las mezclas con la ayuda de una extrusora de husillo sencillo, se inyectaron y se han caracterizado mediante ensayos normativos. Así mismo, se ha analizado la morfología de las diferentes muestras mediante la técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM), para comprobar el grado de intercalación de la matriz en la arcilla.

## 2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

### 2.1 Materias Primas

Para la realización de las diferentes aleaciones se ha empleado poliamida 6 (TECHNYL C216), que denominaremos en adelante por PA6, suministrada por Rhodia; el polipropileno (PP) utilizado fue el PB-110H2E de Isplen y lo suministró REPSOL-YPF. El agente de acoplamiento utilizado ha sido el G-3003, es un polipropileno funcionalizado con anhídrido maleico (AM) y nos lo proporcionó EATSMAN CHEMICAL Co., se adicionó al 0,5 – 1,0 – 1,5 phr. La montmorillonita sódica (MMT) utilizada fue la K-10 proporcionada por Aldrich. La montmorillonita modificada orgánicamente la creamos nosotros a partir de la de Aldrich, utilizando para ello un procedimiento de intercambio catiónico con la ayuda del tensioactivo CTAB. La incorporación de las arcillas se hizo a diferentes porcentajes.

### 2.2 Procesado

Previo secado de la granza en una estufa de vacío a 70 °C durante 12 horas, se han preparado mezclas en una extrusora Davies Standard Co. <sup>[17]</sup>, de husillo sencillo de 18 mm, con tres zonas reguladas de temperatura aparte de la boquilla y con baño de enfriamiento. El proceso de mezclado se llevó a cabo regulando la temperatura ( $250 \pm 5$  °C) y la velocidad ( $20 \pm 5$  rpm). Los diferentes polímeros y arcilla se han introducido en la tolva de la extrusora al mismo tiempo. Para conseguir una mayor homogeneidad del material en todos los puntos, se ha realizado el proceso de extrusión un total de tres veces. Para ello se ha requerido de la ayuda de una pelletizadora Mallincrodt; una vez extruido el material se pelletiza y se deja secar en la estufa unas 2 horas a 70 °C, y se

vuelve a repetir el proceso. Las probetas se han fabricado a una presión de  $(1070 \pm 70) \cdot 10^5$  Pa y  $237 \pm 2$  °C, en una prensa de inyección automática Battenfeld Plus 250 que posee moldes diseñados de acuerdo a la geometría establecida por la norma UNE 53023-86. Se ha tomado en consideración la norma UNE 53003 – ISO 291 referente al acondicionamiento de probetas y atmósferas relativas a los ensayos.

### 2.3 Ensayos Mecánicos

El módulo de tracción de las muestras en estudio se ha medido en una Máquina Universal de Ensayos Ibertest mod. ELIB 50W (cf. UNE 53023) a 1mm/min, con un extensómetro axial de Ibertest mod. MFA 25, en un recinto debidamente dispuesto para ensayos de este tipo.

La resistencia a impacto se ha efectuado bajo la Norma cf. UNE 53021 en un equipo Jaume Bot i Riera con péndulo Charpy de 7,5 J. Las probetas ensayadas no necesitaron de entalla para romper por impacto.

Las indentaciones que se han realizado a las diferentes aleaciones se midieron de acuerdo con la Norma cf. UNE 53310 correspondiente a la Dureza Shore D para polímeros termoplásticos con un equipo Bareiss L-61 proporcionado por Neurtek.

### 2.4 Ensayos térmicos

Tanto las temperaturas de los picos de fusión de los homopolímeros como el grado de cristalinidad de cada homopolímero en la mezcla han sido medidos con la ayuda de un equipo de calorimetría diferencial de barrido (DSC) mod. 822 proporcionado por Mettler Toledo con purga de nitrógeno gas y sistema de refrigeración por nitrógeno líquido. Se realizaron para cada muestra dos barridos: en el primero se borra la historia térmica del material calentándolo desde 25 a 300 °C seguido de un enfriamiento controlado hasta 0 °C, todo a una velocidad de 10 °C/min; a continuación se programa un segundo barrido de 25 a 300 °C a la misma velocidad y es con ese con el cuál se llevará a cabo la evaluación de los picos de fusión de los homopolímeros.

Además se ha analizado la estabilidad térmica del material mediante el análisis termogravimétrico. Para ello se ha empleado un analizador termogravimétrico TGA/SDTA de Mettler Toledo mod. 851E. Las medidas se han realizado desde una temperatura inicial de 25 °C hasta 800 °C a una velocidad de 10 °C/min y se ha medido tomando como referencia las temperaturas de los puntos de inflexión de los step.

### 2.5 Morfología de las mezclas

La morfología ha sido estudiada mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) con un equipo JEOL 5510. La superficie de las muestras de rotura de los ensayos de tracción fueron metalizadas con Au/Pd para mejorar la conducción del haz de electrones en las diferentes matrices.

## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 3.1 Ensayos Mecánicos

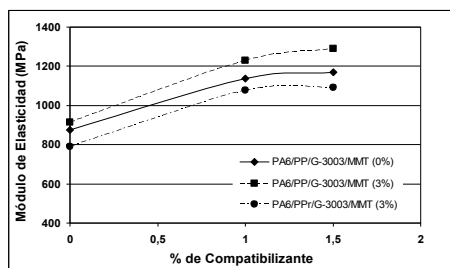
En la Tabla 1 se muestran los valores obtenidos en los ensayos mecánicos de los diferentes tipos de probetas.

PA6 (%)	PP (%)	G-3003 (%)	MMT (%)	OMMT (%)	Módulo Elástico (MPa)	Resist. Tracción (MPa)	Alarga-miento (%)	Resist. Charpy (kJ/m <sup>2</sup> )	Dureza Shore D
60	40	0	0	0	874,24	25,39	10,14	24,53	64,4
60	40	1	0	0	1135,88	30,87	7,02	26,85	64,7
60	40	1,5	0	0	1170,49	34,23	7,36	33,20	65,0
60	40	0	3	0	912,68	24,29	6,71	22,84	63,9
60	40	1	3	0	1229,42	33,81	5,13	26,84	65,6
60	40	1,5	3	0	1289,41	36,97	7,77	34,70	67,2
60	40 <sup>a</sup>	0	3	0	789,06	21,57	6,55	16,26	65,4
60	40 <sup>a</sup>	1	3	0	1078,54	23,33	5,15	19,92	66,1
60	40 <sup>a</sup>	1,5	3	0	1090,64	26,02	7,67	22,39	66,6
60	40	1,5	0	1,8	1034,59	26,00	6,53	27,16	66,5
60	40	1,5	0	3	1030,28	27,91	7,25	25,35	66,2

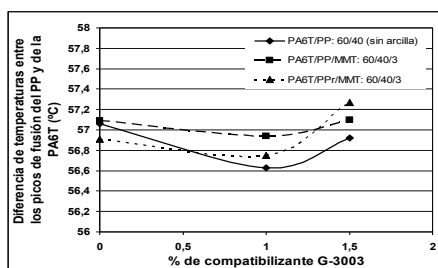
<sup>a</sup>. PP reciclado.

**Tabla 1. Resultados obtenidos en los ensayos mecánicos para las diferentes mezclas.**

Se observa en la Figura 1, cómo existe un incremento del valor del módulo elástico a medida que aumentamos la proporción de compatibilizante. Esto es lógico, ya que el compatibilizante disminuye la tensión interfacial entre la matriz (PA6T) y la fase dispersa (PP), mejorando así su miscibilidad. La introducción de la arcilla beneficia al valor del módulo elástico, y le proporciona una mayor rigidez a la matriz. Sin embargo, al utilizar en la fase dispersa el PP reciclado los valores alcanzados por las diferentes mezclas son inferiores incluso a los valores de las aleaciones sin arcilla. Este hecho podría ser debido a que al haber sometido al PP a grandes esfuerzos de cizalladura durante el proceso de reciclado, las propiedades de la mezcla se pueden ver afectadas en cuanto a propiedades mecánicas se refiere.



**Fig. 1. Influencia del porcentaje de compatibilizante en el valor del módulo de elasticidad.**



**Fig. 2. Influencia del porcentaje de compatibilizante en el valor de la diferencia de temperatura entre los picos de fusión de los homopolímeros.**

En cuanto a los resultados en resistencia a tracción y a impacto Charpy se observa un claro aumento de estos valores a medida que se incrementa la cantidad de compatibilizante en el medio, así como al introducir la montmorillonita sin modificación previa. Sin embargo, los resultados obtenidos con PP reciclado vuelven a dar valores muy inferiores a los que se consiguen con PP sin reciclar. Esto nos lleva a pensar que en este caso (para el PPr) la MMT no se encuentra anclada a la matriz.

Si analizamos los valores obtenidos con la OMMT, vemos que los resultados no son los esperados, sino más bien todo lo contrario. Hay una clara disminución en el valor del módulo elástico así como en la resistencia a impacto y a tracción. Esto puede ser debido a que el proceso de intercambio catiónico llevado a cabo no sea el más adecuado, y por ello se tratará en futuras investigaciones de trabajar con otro tipo de tensioactivo en dicho intercambio.

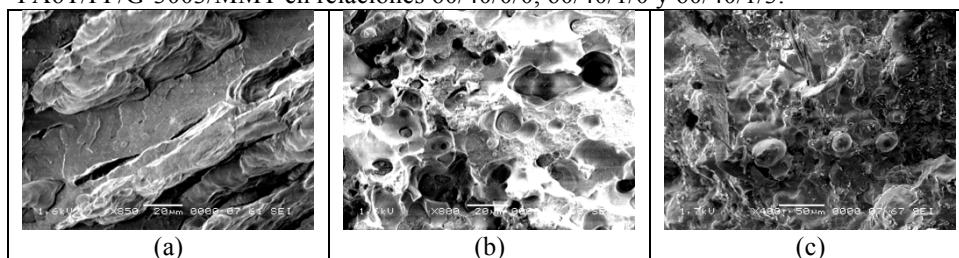
### 3.2 Ensayos Térmicos

Mediante DSC se midió la temperatura de fusión de los picos de la PA6T y del PP y se observó que la diferencia entre ambos picos era mayor para una relación de compatibilizante del 1 phr, tal y como se muestra en la figura 2. Además al aumentar la proporción de compatibilizante en el medio esta diferencia aumenta, lo cual nos lleva a pensar que la compatibilización no es tan eficaz en estas condiciones. Para las formulaciones que poseen la OMMT las temperaturas no varían apenas.

Así mismo, el análisis termogravimétrico no reveló grandes cambios en cuanto a las temperaturas a las cuales los diferentes compuestos comienzan a degradarse.

### 3.3 Morfología de las mezclas

La morfología de las diferentes aleaciones se analizó mediante microscopía electrónica de barrido. En la Figura 3 podemos observar una micrografía de la aleación PA6T/PP/G-3003/MMT en relaciones 60/40/0/0, 60/40/1/0 y 60/40/1/3.



**Fig.3. Micrografías electrónicas de barrido de las probetas de tracción de relaciones PA6T/PP/G-3003/MMT: a) 60/40/0/0; b) 60/40/1/0; c) 60/40/1/3.**

En la Figura 3a se puede apreciar la inmiscibilidad de los dos homopolímeros. Al adicionarle el compatibilizante la miscibilidad de la mezcla mejora sustancialmente (Figura 3b), esto es debido a que el propilenmaleato disminuye la tensión interfacial entre los homopolímeros haciendo que la fase dispersa (en este caso el PP) minimice su área, creando para ello dominios esféricos.

En la Figura 3c se muestra la micrografía de la aleación una vez adicionada la montmorillonita. La montmorillonita queda anclada en la matriz de poliamida 6 haciendo que mejoren sus propiedades mecánicas. Las micrografías realizadas a las muestras de PA6T/PP/G-3003/MMT nos muestran grandes acúmulos del filosilicato en la matriz; éstos acúmulos no se encuentran anclados mecánicamente y debido a esto las propiedades que presentan estas aleaciones son inferiores incluso a la que presenta la mezcla PA6T/PP: 60/40.

#### 4. CONCLUSIONES

Mediante este trabajo hemos podido comprobar cómo el hecho de introducir en un sistema ternario una arcilla del tipo de la montmorillonita, provoca una mejora sustancial en las propiedades mecánicas de las mezclas. Así mismo, cabe destacar que el tensioactivo catiónico empleado en el presente estudio no ha cumplido con las expectativas, ya que no ha sido capaz de anclarse en la matriz de poliamida 6. Es por ello que para futuros estudios se va a emplear otro tensioactivo de cadena más larga. Los resultados obtenidos se mejorarían en parte si en el proceso de mezclado utilizamos una extrusora de doble husillo en vez de husillo simple.

#### AGRADECIMIENTOS

Se agradece a la Universidad del País Vasco – Euskal Herriko Unibertsitatea la ayuda para la realización del presente trabajo.

#### REFERENCIAS

- [1] ROSCH, J. (1995). *Polym. Eng. Sci.*, 35, 1917.
- [2] WONG, S.C. Y MAI, Y.W. (2000). *Polymer* 41, 5471.
- [3] WONG, S.C. Y MAI, Y.W. (1999) *Polymer* 40, 1553.
- [4] ROSCH, J. Y MULHAUPT, R. (1994). *Polymer Bull.* 32, 697.
- [5] TSENG, F.P.; LIN, J.J.; TSENG, C.R. Y CHANG, F.C. (2001). *Polymer* 42, 713.
- [6] HAN, C. D.; KIM, Y.W. Y CHEN, S.J. (1975). *J. Appl. Polym. Sci.* 19, 2831.
- [7] FORTELNY, I.; MICHALKOVA, D.Y MIKESKOVA, J. (1996). *J. Appl. Polym. Sci.* 59, 155.
- [8] SILVA, E.F.Y SOARES, B.G. (1996). *J. Appl. Polym. Sci.*, 60, 1687.
- [9] DATTA, R: POLK, M.B. Y KAMAR, S. (1995). *Polym. Plast. Technol. Eng.*, 34(4), 551.
- [10] SUBRAMANIAN, N. Y NELSON, T.J. (1993). *Polym. Plast. Technol. Eng.*, 32(6), 635
- [11] HOLSTI-MIETTINEN, R.M.; SEPPALA, J.V.; IKKALA, O.T. Y REIMA, I.T. (1994). *Polym. Eng. Sci.*, 34, 395.
- [12] IKKALA, O.T.; HOLSTI-MIETTINEN, R. Y SEPPALA, J. (1993). *J. Appl. Polym. Sci.* 49, 1165.
- [13] WIPPLER, C. (1993). *Polym. Eng. Sci.*, 33, 347.
- [14] Q. WANG; C. LIU Y Z. CHEN. (2001). *Polym J*, Vol 33 [7] 522.
- [15] LARSEN, K.; KOTLAR, H.K. Y GUSTAFSON, C.F. (2000). *J Appl. Polym. Sci.*, 75, 355.
- [16] LU, B. Y CHUNG, T.C. (1999). *Macromolecules*, 32, 2525.



## **Aplicación de la técnica de Flash-DSC al estudio de las fases metaestables del polipropileno isotáctico**

**Juergen E. K. Schawe, Beat Flachsmann,**

Mettler-Toledo AG, Sonnenbergstr. 74, CH-8603 Schwerzenbach, Switzerland

**F. Català**

Mettler-Toledo AG, Miguel Henández 69-71, 08908-L'Hospitalet de Llobregat, España

### **RESUMEN**

Los equipos DSC convencionales permiten realizar medidas a velocidades de calentamiento hasta 500 K/min y velocidades de enfriamiento de 200 K/min. La constante de tiempo del sensor es del orden de 1 ó 2 segundos. Este nivel de prestaciones no es adecuado para un importante número de aplicaciones tales como el estudio de la estructura y morfología de polímeros y sustancias polimórficas o materiales meta-estables en general. Por otro lado, el análisis cinético de procesos que ocurren en una escala de tiempo más pequeña que la constante de tiempo del equipo no es posible.

La morfología de los polímeros semi-cristalinos depende de las condiciones de enfriamiento a las que se somete el material después de la fusión. También, cuando un polímero semi-cristalino se calienta, pueden fundir cristales estables y re-cristalizar para formar cristales mayores y más estables. De hecho, el material sufre un proceso de reorganización continuo. Este proceso se puede eliminar solo si la velocidad de calentamiento es suficientemente alta. En realidad, dependiendo del material en estudio, se requieren velocidades de calentamiento de más de 100,000 K/min para evitar la re-organización.

En ensayos de cristalización isotérmica, la muestra debe enfriarse rápidamente desde la temperatura de fusión hasta la temperatura deseada de cristalización, para prevenir la formación de cristales o procesos de nucleación durante el enfriamiento. Para muchos materiales, las velocidades de enfriamiento requeridas son mucho más rápidas que las disponibles en los equipos DSC convencionales.

El nuevo Flash DSC 1 de METTLER TOLEDO permite velocidades de calentamiento hasta 2,400,000 K/min y velocidades de enfriamiento de 240,000 K/min. La constante de tiempo es 1000 veces más pequeña que en un equipo DSC convencional. Esto permite estudiar procesos que tienen lugar en una escala de tiempo de apenas unos milisegundos, por ejemplo reacciones químicas rápidas, o la cristalización de ciertos materiales. En particular, se pueden simular procesos de producción tales como el moldeo por inyección.

Para dar respuesta a estas necesidades, el Flash DSC1 utiliza una tecnología conocida como Calorimetría Chip. De esta forma, en lugar de colocar una muestra en un crisol y calentarla en un horno, se mide directamente en el sensor, chip una pequeña cantidad de muestra (del orden de sub-microgramos).

El sensor chip es en realidad un completo DSC en miniatura con un horno para la muestra y otro de referencia.

En esta contribución, se describe la tecnología y principio de medida del nuevo Flash DSC1. Las prestaciones de esta tecnología se demuestran con la ayuda de varios ejemplos de aplicación.

## **Evaluación de la tasa de relajación crítica de energía en probetas con grieta asimétrica en modo II**

**J. Bonhomme,**

Departamento de Construcción e Ingeniería de Fabricación,  
Universidad de Oviedo, España.

**V. Mollón, J. Viña,**

Departamento de Ciencia de Materiales e Ingeniería Metalúrgica,  
Universidad de Oviedo, España.

**A. Argüelles**

Departamento de Construcción e Ingeniería de Fabricación,  
Universidad de Oviedo, España.

### **RESUMEN**

En este artículo se estudia el comportamiento de probetas ENF (End Notched Flexure) con grieta asimétrica respecto al plano medio de la probeta. El objetivo del estudio era el de analizar la influencia que dicho grado de asimetría tiene sobre la tasa de relajación crítica en modo II para probetas ENF.

El estudio se realizó por medio de ensayos experimentales y mediante cálculo numérico por elementos finitos (MEF). El material analizado fue un laminado de fibra de carbono epoxi AS4/8552. Para el cálculo analítico se empleó el método de calibración de la flexibilidad del protocolo de ensayo ESIS para probetas ENF. Previamente se comprobó que esta formulación era también válida para probetas asimétricas.

Los resultados numéricos y experimentales presentaron una diferencia inferior al 7%. Por otra parte los modelos de elementos finitos demostraron que en las probetas ENF con grieta asimétrica no se generaba modo mixto de carga en el frente de la entalla sino solo modo II puro.

Estos resultados se corroboran al comprobar que los resultados de la tasa crítica de relajación de energía eran similares entre las probetas simétricas y asimétricas con una diferencia inferior al 7%.

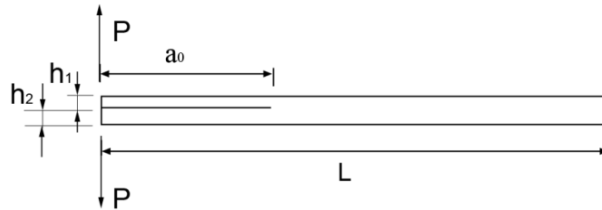
### **1. INTRODUCCIÓN**

Las propiedades mecánicas y el bajo peso de los materiales compuestos hace que estos materiales sean muy atractivos para su uso en la industria del transporte, especialmente en la industria aeronáutica donde el consumo de combustible, íntimamente relacionado con el peso de la estructura, es un factor determinante en su rentabilidad.

Con objeto de aumentar la confianza en este tipo de estructuras se ha realizado un importante esfuerzo científico con objeto de determinar el inicio y propagación de las deslaminaciones en modos puros I y II. Sin embargo, en una situación real en el frente de las entallas tiene lugar un modo mixto combinado de los tres estados de carga I, II y III. El estudio de los modos mixtos en el frente de la entalla es un campo de gran

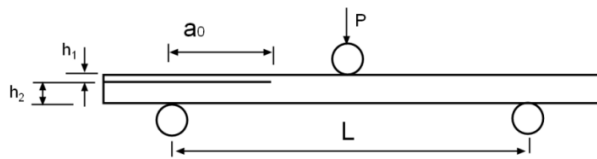
interés científico con objeto de comprender correctamente los mecanismos de fallo por deslaminación en los materiales compuestos.

En la literatura científica existen varios métodos de ensayo desarrollados para producir un modo mixto I/II en el frente de la entalla. El ensayo ADCB (Asymmetric Double Cantilever Beam) (figura 1) [Charalambides et al. 1992, Hashemi et al.1991] constituye un método simple alternativo al MMB (Mixed Mode Bending) [Reeder et al. 1990, ASTM D 6671-06] para producir un modo mixto I/II.



**Fig. 1. Ensayo ADCB.**

En este artículo se estudia la influencia que pueda tener la posición asimétrica de la grieta en un ensayo en modo II ENF (End Notched Flexure) (figura 2) sobre la tasa de relajación crítica  $G_{IIc}$ . El estudio se llevó a cabo mediante ensayos experimentales y modelos numéricos por Elementos Finitos.



**Fig. 2. Probeta ENF asimétrica.**

## 2. MATERIALES

El material usado en este estudio fue un laminado unidireccional de fibra de carbono y matriz epoxi AS4/8552 de 32 láminas. Durante el proceso de laminación se colocó un film antiadherente con objeto de producir una entalla artificial. El inserto fue colocado en dos posiciones distintas: una posición simétrica en mitad del laminado y una posición asimétrica entre las láminas 6ª y 7ª.

En la tabla 1 se muestran las propiedades mecánicas del material.

Propiedad (MPa)	AS4/8552
$E_{11}$ (Módulo elástico longitudinal)	144.000
$E_{22}$ (Módulo elástico transversal)	10.600
$G_{12}$ (Módulo elástico a cortadura)	5.360
$\sigma_{11}$ (Resistencia a tracción longitudinal)	1.703
$\sigma_{22}$ (Resistencia a tracción transversal)	30,8
$\sigma_s$ (Resistencia a cortadura)	67,7

**Tabla 1. Propiedades mecánicas del laminado.**

Las dimensiones de las probetas fueron 150 x 25 x 6 mm

### 3. CÁLCULO DE $G_{II}$ POR MÉTODOS EXPERIMENTALES

El ensayo ENF fue desarrollado en primer lugar para madera [Barrett et al. 1977] y después adaptado para compuestos de matriz polimérica por Russel y Street [Russel et al. 1982]. Este método de ensayo es muy utilizado aunque existen otras configuraciones en la literatura científica [Davies et al. 1988]. El ensayo ENF fue desarrollado por varios grupos de trabajo como el ESIS (European Structural Integrity Society) [ESIS 1992], JIS (Japanese Industrial Standard) y ASTM (American Society for Testing and Materials). La mayor desventaja de este método es la propagación inestable de la grieta, la influencia del coeficiente de fricción y las condiciones de preagrietamiento antes del ensayo.

De acuerdo con el protocolo ESIS hay varios métodos de cálculo para las configuraciones simétricas. En este estudio se utilizó el método de Calibración Experimental de la Flexibilidad:

$$G_{IIc}^{ec} = \frac{3ma^2 P^2}{2B} \quad (1)$$

$a$ : longitud inicial de la grieta

$P$ : carga crítica

$B$ : ancho de la probeta

$m$ : pendiente de la curva de calibración de la flexibilidad ( $C$ ) definida por:

$$C = C_0 + ma^3 \quad (2)$$

Esta formulación también es válida para probetas con grietas asimétricas ya que la ecuación 1 se deriva a partir de la ecuación general:

$$G = \frac{P^2}{2B} \frac{dC}{da} \quad (3)$$

En esta expresión  $dC/da$  se obtiene de manera experimental mediante la ecuación 2.

### 4. CÁLCULO DE $G_{II}$ POR MÉTODOS NUMÉRICOS

Con objeto de comprobar los resultados experimentales, se llevó a cabo un estudio numérico por Elementos Finitos de manera paralela. En este trabajo se utilizó el método de extensión de la grieta en dos pasos [Bonhomme et al. 2010].

En este método se modela el camino que va a seguir la grieta mediante nodos coincidentes con sus grados de libertad ligados. Cuando se alcanza la carga crítica, se liberan los nodos de la punta de la grieta con lo que la grieta crece una longitud equivalente al tamaño del elemento. La tasa crítica de relajación de energía se calcula de la siguiente manera:

$$G_I = \frac{1}{2B\Delta a} \sum_{i=1}^n F_{yIi} (v_{Ii} - v_{I'i}) \quad (4)$$

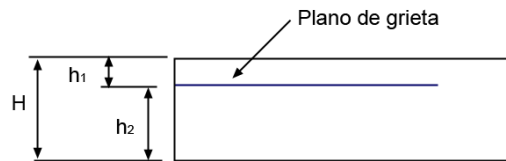
$$G_{II} = \frac{l}{2B\Delta a} \sum_{i=1}^n F_{xIi} (u_{Ii} - u_{I'i}) \quad (5)$$

Donde:

- $B$ : ancho de la probeta
- $\Delta a$ : incremento de la longitud de la grieta
- $v_{Ii}$ : desplazamiento vertical de los nodos del frente de la entalla
- $u_{Ii}$ : desplazamiento horizontal de los nodos del frente de la entalla
- $F_{yIi}$ : fuerza vertical en los nodos del frente de la entalla
- $F_{xIi}$ : fuerza horizontal en los nodos del frente de la entalla

## 5. RESULTADOS NUMÉRICOS

Se desarrollaron cuatro modelos de ensayos ENF en un programa de cálculo por elementos finitos Ansys con diferentes posiciones de la entalla (figura 3) con objeto de calcular las proporciones de modos I y II en el frente de la entalla en función del grado de asimetría de la grieta. En la tabla 2 se muestran los resultados obtenidos.



**Fig. 3. Posición de la entalla.**

	Mod 1	Mod 2	Mod 3	Mod 4
$h_1$ (mm)	3	2.5	2	1.5
$h_2$ (mm)	3	3.5	4	4.5
$h_2/H$	0.50	0.58	0.67	0.75
$G_{Ic}/G$ (%)	0	0	0	0
$G_{IIc}/G$ (%)	100	100	100	100

**Tabla2. Cálculo por elementos Finitos con diferentes posiciones de la entalla.**

Como se puede ver en la tabla 2, el modelo de Elementos Finitos predice modo II puro en el frente de la entalla.

Mediante modelos de Elementos Finitos también se procedió a estudiar la validez de las ecuaciones 1 y 2 por medio de modelos con grietas de longitud creciente y estudio de la flexibilidad en función de la longitud de la grieta.

En la figura 4 se muestra la recta de calibración de la flexibilidad en función de  $a^3$  donde se observa un ajuste prácticamente perfecto de la nube de puntos obtenida por

cálculo numérico por lo que se puede validar el proceso de cálculo para probetas ENF asimétricas.

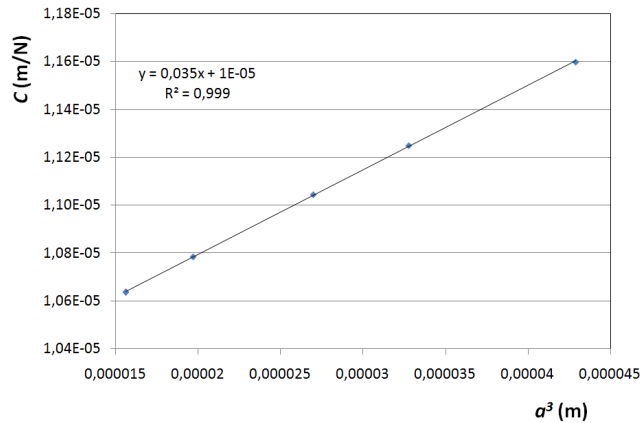


Fig. 4. Configuración 6/d/26. Flexibilidad en función de  $a^3$ .

## 6. RESULTADOS EXPERIMENTALES

Las probetas ENF simétricas y asimétricas con configuración (06/d/026) fueron ensayadas en una máquina MTS con una célula de carga de 5 kN de capacidad máxima y una velocidad de desplazamiento de 0,5 mm/min. Los resultados obtenidos mediante la ecuación 1 se muestran en la tabla 3. Se utilizaron cinco probetas para el modo simétrico y tres para el asimétrico.

Configuración	$P_c$ (N)	Experimental $G_c$ (J/m <sup>2</sup> )	FEM $G_c$ (J/m <sup>2</sup> )	Error
Simétrico	2.113,0	738,0 ± 103,8	791,3 ± 146,9	7%
Asimétrico	3.596,5	689,3 ± 87,4	721,0 ± 103,8	4%
	Error	7%	9%	

Tabla 3. Comparación de resultados numéricos y experimentales.

En la tabla 3 se puede apreciar una buena coincidencia entre los resultados numéricos y experimentales ya que el error es siempre inferior al 7%. Por otra parte la diferencia entre los resultados de las probetas simétricas y asimétricas es del orden del 9%, valor inferior a la dispersión de ensayo encontrada por lo que de igual manera se puede afirmar que existe una buena coincidencia entre ambos resultados.

## 6. CONCLUSIONES

Los modelos de Elementos Finitos han demostrado que en probetas ENF asimétricas solo se produce modo II en el frente de la entalla. Los resultados experimentales y numéricos mostraron una buena coincidencia ya que las diferencias fueron inferiores al 7%. Por otra parte, la diferencia entre los resultados experimentales en probetas simétricas y asimétricas fue del orden del 9%, valor inferior a la dispersión de ensayo registrada por lo que se puede afirmar que existe también una buena coincidencia entre estos resultados.

**AGRADECIMIENTOS**

Los autores desean mostrar su agradecimiento al Ministerio de Ciencia e Innovación (Proyecto MAT2010-14943) por la subvención recibida para la realización de este trabajo.

**REFERENCIAS**

- ASTM D 6671-06 (2006). Mixed mode I-mode II interlaminar fracture toughness of unidirectional fibre reinforced polymer matrix composites. *ASTM International*.
- BARRETT, J. D. AND FOSCHI, R. O. (1977) Mode-2 stress-intensity factors for cracked wood beams. *Engineering Fracture Mechanics*, 9, pp. 371-378
- BONHOMME, J., ARGÜELLES, A., VIÑA, J. VIÑA, I. (2010) Computational models for mode I composite fracture failure: the virtual crack closure technique versus the two-step extension method. *Meccanica*, 45, pp. 297-304
- CHARALAMBIDES, M., KINLOCH, A.J., WANG, Y., WILLIAMS, J.G. (1992) On the analysis of mixed mode failure. *International Journal of Fracture*, 54(3), pp. 269–291
- DAVIES, P., BLACKMAN, B. R. K., BRUNNER, A. J. (1988) Standard test methods for delamination resistance of composite materials: current status. *Applied Composite Materials*, 5, pp. 345–364
- ESIS (European Structural Integrity Society), (1992). Protocol for Interlaminar Fracture Testing N° 2. Mode II
- HASHEMI, S., KINLOCH, A.J., WILLIAMS, G. (1991) Mixed-mode fracture in fibre–polymer composite laminates. *Composite materials: fatigue and fracture. ASTM STP 1110, vol. 3. Philadelphia (PA): American Society for Testing and Materials*. pp. 143–68
- REEDER, J.R., CREWS, J.H. JR. (1990) The Mixed-Mode Bending Method for delamination testing. *AIAA Journal*, 28 (7), pp. 1270-1276
- RUSSELL, A. J. AND STREET, K. N. (1982) *Proc. ICCM4, Tokyo*, pp. 279.



## **Características a impacto del compuesto de poliéster reforzado con fibra de vidrio curado mediante ultravioleta**

**J.A. Arakama,**

Departamento de Mecánica y Producción Industrial, Mondragon Unibertsitatea,  
Loramendi 4, 20500 Mondragón

**A. López-Arraiza,**

Manufacturing Processes Department, IDEKO-IK4 Technological Centre. Arriaga  
industrialdea, 2, E-20870 Elgoibar

**M. Sarrionandia, J. Aurrekoetxea**

Departamento de Mecánica y Producción Industrial, Mondragon Unibertsitatea,  
Loramendi 4, 20500 Mondragón

### **RESUMEN**

La industria de los compuestos debe hacer frente a la creciente demanda de procesos más limpios y más económicos. Una de las tecnologías más prometedoras para alcanzar ambos objetivos es el curado mediante radiación ultravioleta (UV). El curado UV es una tecnología muy importante y ampliamente extendida en sectores en los que la productividad es elevada (recubrimientos poliméricos, tintas de impresión, adhesivos...), siendo el espesor de la capa de polímero pequeño y se deposita sobre sustratos planos. Los mayores espesores y geometrías complejas empleadas en la industria de los compuestos, salvo en contadas aplicaciones de nicho, han dificultado la aplicación masiva del curado UV. En los trabajos publicados hasta la fecha se han estudiado las propiedades de rigidez y resistencia de los compuesto fotocurados, pero su comportamiento a impacto no ha sido investigado en profundidad. Esto puede limitar el empleo de los compuestos fotocurables, de ahí que el principal objetivo y aportación del presente trabajo se centre en la caracterización a impacto de los compuestos fotocurados.

El material que se ha utilizado para realizar los ensayos, es poliéster reforzado con fibra de vidrio bidireccional en ambos casos, tanto para el curado por ultravioleta, como para el curado a temperatura ambiente. El curado se ha realizado con lámparas de hierro (340-380 nm) y tiempo de exposición de 90 segundos. La caracterización a impacto se ha realizado con un equipo de caída de masa instrumentada sobre probetas circulares libremente apoyadas sobre un utillaje circular de diámetro interior de 40 mm.

Los resultados obtenidos, reflejan el potencial del curado, ya que las propiedades a impacto del material fotocurado se asemejan a las propiedades logradas mediante el curado a temperatura ambiente. De hecho, el compuesto curado por UV tiene una

resistencia interlaminar (ILSS) mayor que el curado por la vía convencional. Por otra parte, se ha podido observar que mientras que el tiempo de curado a temperatura ambiente es de horas, en el caso de la resina fotocurada es de pocos minutos.

## **Microencapsulado de PCMs en poliamida por polimerización “in situ”**

**M.L. González, J.C. Miguez, F.J. Juanes, B. González, A. Vales**

Departamento de Ingeniería Química y del Medio Ambiente. Universidad del País Vasco UPV-EHU. EUITI de Bilbao

### **RESUMEN**

Se trata de estudiar la formación de microcapsulas de poliamida 6,10 por reacción del dicloruro de sebacilo con la hexametildiamina mediante la técnica de policondensación interfacial en medio básico, con objeto microencapsular una parafina como material de cambio de fase (PCM). Para controlar el progreso de la policondensación se ha medido la variación del pH y espectroscopía FTIR. Uno de los objetivos del estudio es analizar el efecto de la utilización de tensioactivos de diferente naturaleza (iónicos y no iónicos) sobre la estabilidad del proceso de formación de las microcápsulas en diferentes medios O/W. Se ha utilizado un tensioactivo aniónico dodecilsulfonato de sodio, un no iónico nonilfenolpolioxietilenado (HLB = 13) y un tensioactivo copolimérico OE/OP con 30% OE. Para caracterizar las propiedades de los productos sintetizados, en cada caso, se han realizado análisis térmicos DSC y TGA así como ensayos de permeabilidad de las paredes poliméricas. Entre las conclusiones cabe destacar que la introducción de la parafina en el medio orgánico (tolueno) parece tener una gran influencia sobre el mecanismo de formación de las microcápsulas (con respecto al que ocurre en su ausencia). Por otro lado, la selección adecuada del tipo tensioactivo resulta ser mucho más crítica para la microencapsulación de la parafina que para el proceso en su ausencia.

### **1. INTRODUCCIÓN**

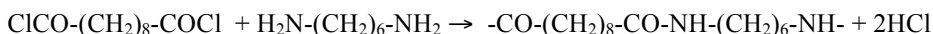
Los materiales de cambio de fase PCMs son compuestos orgánicos que poseen elevado calor latente de fusión, gracias a lo cual, son capaces de regular la temperatura en el entorno de su  $T_m$ . Los materiales PCMs más utilizados son parafinas de diferente peso molecular. Cuando se pretende que el PCM incorporado en el material permanezca estable frente a varios ciclos fusión / congelación, conviene introducir el PCM encapsulado en el interior de paredes poliméricas, de forma que, éstas impidan la liberación del PCM cuando está líquido y sean lo suficientemente elásticas como para adaptarse a los cambios de densidad del PCM durante los cambios de fase.

Existen diferentes tipos de mecanismos para lograr microencapsular los PCMs. Generalmente, se introducen dispersados ó emulsionados en forma de gotas. Para la deposición del polímero, en torno a estas gotas, se utilizan dos mecanismos. En el mecanismo sol-gel, el polímero está disuelto y se provoca una disminución de la solubilidad del mismo provocando su precipitación alrededor del PCM dispersado. En

el caso que nos ocupa, el polímero se sintetiza por polimerización “in situ”, de forma que a medida que el polímero crece va disminuyendo su solubilidad en el medio y cuando esto ocurre, el polímero no soluble tenderá a depositarse y crecer sobre las gotas de parafina emulsionada.

Las emulsiones son sistemas termodinámicamente inestables y el tamaño de las gotas y su estabilidad depende mucho de la forma de preparación, de la energía aportada para lograr la dispersión y de los sistemas tensioactivos utilizados para rebajar la energía superficial. Durante la polimerización, el sistema va cambiando las condiciones y es necesario que el tensioactivo utilizado sea capaz de evitar la coalescencia de las gotas, inicialmente líquidas, cuya superficie va rodeándose de un sólido que presentará diferente energía superficial que la de la gota de parafina, lo que puede producir modificaciones en la eficacia del sistema tensioactivo utilizado.

En este trabajo se va a sintetizar una poliamida 6,10 por reacción de dicloruro de sebacilo y hexametildiamina mediante la técnica de policondensación interfacial en medio básico. Según el siguiente esquema de reacción:



El dicloruro de sebacilo está disuelto en el medio orgánico. La fase acuosa es una disolución de NaOH y hexametildiamina. El lugar de reacción es la interfase O/W y como producto de reacción se forma HCl que al reaccionar con el NaOH se elimina del medio de reacción aumentando el rendimiento del proceso. Este hecho permitirá realizar un seguimiento del proceso de reacción a través de la medida de la variación del pH del medio con el tiempo de reacción

Se trata de analizar el efecto de diferentes tipos de tensioactivos de diferente naturaleza y cantidad sobre la estabilidad del proceso y características del material obtenido. Se han utilizado varios tipos de tensioactivos: el tensioactivo aniónico dodecibencensulfonato de sodio, un no iónico nonilfenolpolioxietilenado (HLB = 13) y un tensioactivo copolimero OE/OP. Para caracterizar los productos sintetizados en cada caso se han realizado análisis calorimétricos DSC y TGA y espectrofotométrico FTIR y ensayos de permeabilidad de las paredes poliméricas.

## 2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Los reactivos utilizados han sido el dicloruro de sebacilo (DCS) y la hexametildiamina (HMDA). Disolución acuosa de NaOH 1g/100mL como medio acuoso y tolueno como medio orgánico. Como material de cambio de fase PCMs se ha utilizado parafina 40-45. Los tensioactivos utilizados han sido: un tensioactivo aniónico el dodecibencensulfonato de sodio (SDBS), y dos tensioactivos no iónicos el nonilfenol polioxietilenado (HLB = 13) y otro copolimérico de óxido de etileno/ óxido de propileno con 30% de OE.

### 2.1. Procedimiento de policondensación

- Las reacciones de polimerización se han llevado a cabo en un minireactor con vasija de 250 mL con calefacción y agitación controlada y tapa de cinco bocas. La polimerización se ha llevado a cabo en atmósfera de  $N_2(g)$ .
- En primer lugar se prepara una emulsión O/W en la que la fase acuosa es una disolución acuosa de NaOH y tensioactivo y la fase orgánica es tolueno y PCM en las cantidades que se indican cada formulación.
- Una vez formada la emulsión se introduce en la vasija del reactor y se somete a agitación mecánica 400 rpm y se incorpora por goteo el DCS indicado para cada formulación.
- Se incorpora por goteo la HMDA y se mide el pH.

## 2.2. Formulaciones estudiadas

El estudio se ha llevado a cabo en tres fases o etapas:

En la primera, que denominaremos fase preliminar se trata de optimizar la relación molar HMDA/DCS idónea para obtener el mejor control del proceso y mejor rendimiento. Se han llevado a cabo tres formulaciones cuyas composiciones y denominaciones se reflejan en la tabla 1:

Muestra	HMDA	DCS (g)	DCS/HMDA molar	SDBS (g)	Tolueno/disolución acuosa NaOH 1%
P1	2 g	1 g	1/4	1g	10 /100 volumen
P2	2g	2 g	1/2	1g	10/100 volumen
P3	2 g	3 g	3/4	1g	10/100 volumen

**Tabla 1. Composiciones de las formulaciones preliminares.**

En la segunda fase, utilizando la formulación base optimizada en la etapa preliminar se ha variado el tipo y cantidades de tensioactivo. Las formulaciones se resumen en la tabla 2.

Sistemas con SDBS		Sistemas con Nonilfenol POE (HLB = 13)		Sistemas con Copolímero OE/OP (30% OE)	
Muestra	(g)	Muestra	(g)	Muestra	(g)
PA0	0	PA0	0	PA0	0
PAS.5	0,5	PAOH.5	0,5	PACo.5	0,5
PAS1	1	PAOH1	1	PACo1	1
PAS1.5	1,5	PAOH1.5	1,5	PACo1.5	1,5

**Tabla 2: Formulaciones para analizar el efecto del sistema tensioactivo.**

En la tercera fase se han introducido 2g de parafina en la fase orgánica, siguiendo el mismo procedimiento indicado. Las formulaciones estudiadas corresponden a las PAS1, PAOH1 y la PACo1, que para indicar la introducción de la parafina denominaremos  $PAS1^{PCM}$ ,  $PAOH^{PCM}$  y  $PACo1^{PCM}$ . La relación teórica entre PA610/parafina = 1/1, es decir un material con el 50%w de contenido en parafina

## 2.3. Ensayos y análisis sobre el material sintetizado

Se ha determinado el contenido en sólidos utilizando el método normativo en todos los casos estudiados. Se han realizado los ensayos de permeabilidad del material

polimérico de las microcápsulas huecas obtenidas en la fase 2. Se embeben con una cantidad definida de tolueno y se determina la pérdida de masa debida a la liberación de tolueno a través de las paredes poliméricas utilizando un ensayo isotérmico TGA a 30°C.

Para caracterizar las propiedades de las paredes poliméricas y de los microencapsulados de PCM se han realizado análisis calorimétricos con un DSC y una TGA de Mettler Toledo sometiendo al material a velocidades de calentamiento de 10°C/min. Los análisis espectrofotométricos para controlar la estructura de las paredes poliméricas se han realizado con un FTIR de Perkin Elmer Spectrum con dispositivo ATR.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.1. Formulaciones preliminares

En las formulaciones P1 y P2 no hay periodo de inducción siendo la P3 más rápida, lo que es de esperar debido la mayor cantidad de DCS. Sin embargo, el sistema no permanece estable ocurriendo una rápida coalescencia de las partículas emulsionadas a los 80 minutos de reacción. El resultado de la determinación del contenido en sólidos arroja un valor de 1,2386 g en la polimerización P2 y de 1,5984 g en la P3. Ello nos lleva a unos grados de conversión del : 54 % en la P2 y de 46 % en la P3.

#### 3.2. Efecto del sistema tensioactivo

En las figura 1, 2 y 3 se representan las gráficas de variación del pH durante el proceso en cada una de las formulaciones llevadas a cabo con diferentes sistemas tensioactivos a tres niveles de concentración indicados en la tabla 2.

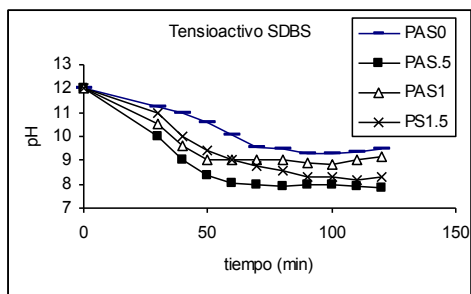


Fig.1. Formulaciones con SDBS.

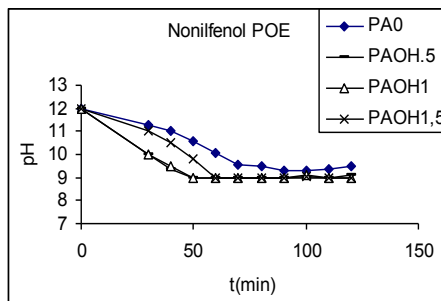


Fig. 2. Formulaciones con NFPOE.

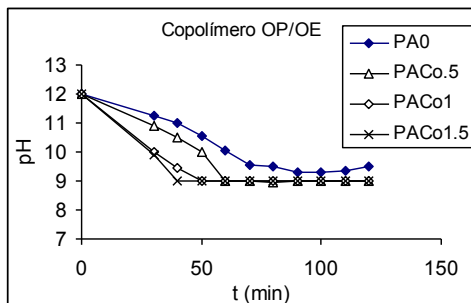


Fig. 3. Formulaciones con copolímero.

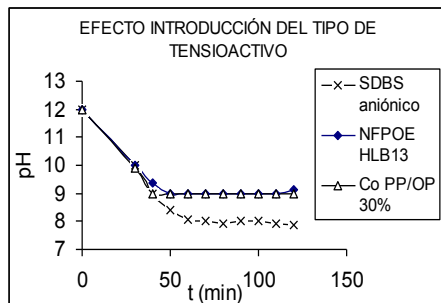


Fig. 4. Comparativa.

La adición de tensioactivo aumenta la velocidad de reacción y el grado de conversión en todos los casos, independientemente de la naturaleza del tensioactivo utilizado. En el caso del SDBS la mayor variación en el pH se ha detectado cuando se añaden 0,5 g. Cuando se añade 1 g en el PAOH1 se observa un comportamiento muy similar al encontrado en el PAOH.5. La cantidad de sólidos obtenida ha sido 1,4222 g lo que arroja un grado de conversión de 61,5 % sin embargo para la PAOH1,5 se han obtenido 1,2625 g de sólidos arrojando un grado de conversión del 54,6%. Sólo para el caso del tensioactivo copolimérico se encuentra que a medida que aumenta la cantidad de tensioactivo aumenta la velocidad de reacción y el grado de conversión, entre los niveles de concentración analizados. Con el fin de analizar el efecto de los diferentes tipos de tensioactivo, en la figura 4 se ha representado la evolución del pH durante el progreso de la polimerización para las polimerizaciones que mejor rendimiento han presentado en cada caso: PAS.5; PAOH.5 y PACo1.5.

En la figura 5 se representan los resultados del ensayo de permeabilidad de tres formulaciones representativas. Se observa que todas ellas retardan la liberación del tolueno aunque la formulación PAOH1, en la que se ha utilizado en nonilfenol POE, parece ser la más resistente a la liberación del tolueno, posiblemente debido al menor tamaño de las microcápsulas obtenidas en esta polimerización.

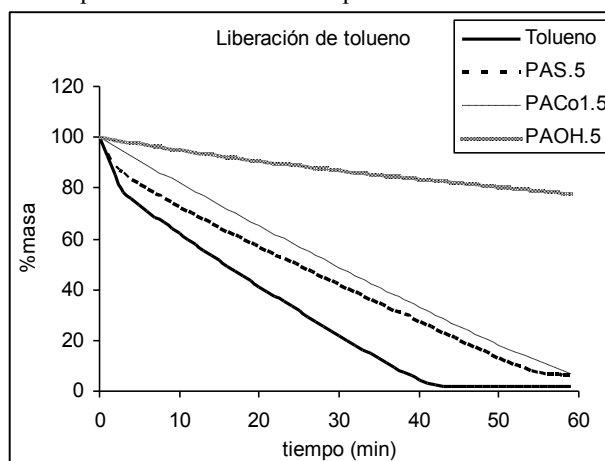


Fig. 5. Resultados del ensayo de permeabilidad.

Las curvas DSC realizadas sobre las microcápsulas huecas presentan un pico de fusión alrededor de 215°C, en todos los casos estudiados, lo que se asocia a la existencia de cristales de PA610 en las paredes poliméricas y una Tg de 120°C asociada a las características de fase amorfa del polímero. La parte amorfa aportaría al material el grado de flexibilidad necesaria para adaptarse a los cambios de densidad asociada a los ciclos fusión-congelación del material PCM encapsulado. Las curvas TGA presentan el límite de estabilidad frente a la temperatura alrededor de 350°C.

### 3.3. Efecto de la introducción de la parafina

En las tres formulaciones que se han llevado a cabo incorporando la parafina en la fase orgánica de la emulsión inicial, a los pocos minutos del inicio de la reacción se ha producido una rápida gelificación del sistema que no ha permitido medir el pH. En

principio, puede concluirse que los tensioactivos no han sido capaces de evitar la coalescencia de las partículas. Para analizar el porcentaje de parafina incorporada en el material se han realizado análisis calorimétricos DSC y TGA de la parafina y de los materiales sintetizados. Se ha identificado la siguiente transición:

$$T_m (\text{parafina}) 45^\circ\text{C y } \Delta H_m = 118,31 \text{ J/g}$$

A través del análisis de los picos de fusión de la parafina que aparecen en las curvas DSC de las tres muestras sintetizadas, es posible evaluar el porcentaje de parafina incorporada en el material resultando ser de 27%, 31% y 32% para las polimerizaciones PAS1<sup>PCM</sup>, PAOH1<sup>PCM</sup> y PACo1<sup>PCM</sup> respectivamente, así como la capacidad de almacenar/liberar calor del material conseguido en las tres polimerizaciones que es de 31,85 J/g; 37,66 J/g y 38,15 J/g, respectivamente. En las tres curvas DSC de los materiales analizados aparece otro pico de fusión en torno a los 130°C que podría asociarse a la poliamida formada. Este descenso de la  $T_m$  respecto al patrón (212°C) indicaría que el polímero formado en estas condiciones o tiene menor peso molecular debido a la falta de movilidad de las cadenas causado por la rápida gelificación del medio de reacción o los cristales formados son mucho menos estables.

El análisis de las curvas TGA permite detectar 4 saltos, el primer de ellos debido a la presencia de humedad y compuestos de bajo peso molecular presentes en la parafina, los dos saltos siguientes podrían asociarse a la evaporación y liberación de la parafina embebida o encapsulada en el material en dos entornos diferentes. Ambos ocurren una vez superada la  $T_g$  de la Poliamida.

#### 4. CONCLUSIONES

El porcentaje de parafina que se ha logrado encapsular por policondensación interfacial de la poliamida 6,10 utilizando los tres tipos de tensioactivos propuestos es del orden del 30% respecto al 50% esperado.

#### AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer las ayudas recibidas de la Universidad del País Vasco UPV-EHU para la realización del proyecto.

#### REFERENCIAS

B. BOH, E. KNEZ, M. STARESINIC. (2005). "Microencapsulation of higher hydrocarbon phase change materials by in situ polymerization". *Journal of Microencapsulation*, 2005; 22(7): 715-735



## **Estudio de la variación de las propiedades ante impacto en materiales compuestos de matriz poliolefínica y refuerzo de fibra de basalto en función de las variables de diseño del material**

**J. Poveda<sup>1</sup>, F.J. Maturana<sup>1</sup>, J.C. Merino<sup>1,2</sup>, J.M. Pastor<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup>Fundación CIDAUT – Centro de investigación y Desarrollo en Transporte y Energía,  
Parque Tecnológico de Boecillo, 47151, Boecillo, Valladolid, España. e-mail:  
jespov@cidaut.es

<sup>2</sup>Departamento de Física de la Materia Condensada, EII, Universidad de Valladolid,  
Paseo del Cauce 59, 47011, Valladolid, España.

### **RESUMEN**

La optimización de las propiedades mecánicas frente al peso de los materiales compuestos de matriz termoplástica y refuerzo discontinuo requiere un diseño adecuado del material compuesto.

En este trabajo nos centramos en materiales compuestos de matriz poliolefínica reforzados con fibra de basalto discontinua. La propiedad mecánica a maximizar ha sido la energía disipada ante solicitaciones de impacto, evaluada mediante ensayos tipo IZOD con entalla.

Como resultado de este trabajo se presenta la contribución individual que, cada una de las variables básicas de diseño del material tiene en la energía disipada ante impacto. El estudio se ha realizado utilizando un diseño de experimentos basado en matrices ortogonales que nos ha permitido analizar un número relativamente grande de variables y niveles, con un número reducido de experimentos (16). Para completar el estudio se han analizado, mediante SEM, las fracturas de las probetas en las que se han obtenido valores extremos de la propiedad mecánica analizada.

### **1. INTRODUCCIÓN**

El diseño de un material compuesto tiene como objetivo fundamental conseguir determinadas propiedades mecánicas, con el mínimo precio y peso, en función del pliego de condiciones del componente en el que se desea utilizar. Las propiedades mecánicas que se pueden obtener con un material compuesto dependen de la matriz utilizada, del refuerzo y de la interacción entre ambas fases que se produce en la región denominada interfase.

La utilización de fibra de vidrio para reforzar materiales compuestos de matriz poliolefínica para su transformación por inyección es masiva desde hace varias décadas. En los últimos años, es creciente el interés en varios sectores industriales por la posibilidad de utilizar la fibra de basalto para la fabricación de materiales compuestos

complementarios y/o sustitutivos de los actuales materiales compuestos reforzados con fibra de vidrio.

Las propiedades finales de un material compuesto dependen de los valores particulares de las variables de diseño utilizadas. Entendiendo variables de diseño del material como aquellas que dependen únicamente de la naturaleza de los materiales seleccionados.

Cada una de las variables de diseño anteriormente expuestas contribuye con un peso determinado en cada una de las propiedades mecánicas que se desean obtener.

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

Para la realización del presente trabajo se ha utilizado la metodología que se presenta a continuación:

### 2.1 Elección de variables y diseño de experimentos

Analizando los trabajos de diversos autores (Plueddeman 1979, Thomason 1996, Vlug 1996) se deduce que las propiedades ante sollicitaciones de impacto de un material compuesto de matriz polimérica y refuerzo de fibra discontinua dependen básicamente del tipo y la morfología de la fibra de refuerzo, de las características mecánicas y reológicas de la matriz y del grado de anclaje/adhesión entre la fibra y la matriz. Centrandonos en materiales compuestos de matriz poliolefinica reforzados con fibra de basalto discontinua, se han considerado las siguientes variables de diseño como las más influyentes: viscosidad de la matriz polimérica; tipo y cantidad de funcionalizante para la matriz polimérica; diámetro, longitud y concentración de la fibra de refuerzo; grado de activación de la fibra durante el proceso de ensimado.

	$L_{BF}$ (mm)	% $_{BF}$	% $_{func}$	Visc.	Tipo Funcionaliz.	$\varnothing$ fibra ( $\mu m$ )	Activa.	IZOD (KJ/m <sup>2</sup> )
1	0,3	5	0	Alta	Maleico	13	No	4,415
2	0,3	10	3	Alta	Maleico	17	Si	3,882
3	0,3	20	6	Baja	Silano	13	No	1,444
4	0,3	30	9	Baja	Silano	17	Si	1,798
5	1	5	3	Baja	Silano	13	Si	1,607
6	1	10	0	Baja	Silano	17	No	2,89
7	1	20	9	Alta	Maleico	13	Si	4,886
8	1	30	6	Alta	Maleico	17	No	8,367
9	6	5	6	Alta	Silano	17	Si	2,553
10	6	10	9	Alta	Silano	13	No	3,516
11	6	20	0	Baja	Maleico	17	Si	4,341
12	6	30	3	Baja	Maleico	13	No	7,458
13	12	5	9	Baja	Maleico	17	No	2,54
14	12	10	6	Baja	Maleico	13	Si	3,516
15	12	20	3	Alta	Silano	17	No	6,056
16	12	30	0	Alta	Silano	13	Si	5,437
<b>Experimento Confirmatorio</b>	<b>1</b>	<b>30</b>	<b>3</b>	<b>Alta</b>	<b>Maleico</b>	<b>13</b>	<b>No</b>	<b>10,138</b>

**Tabla 1. Diseño de experimentos con las variables, los niveles elegidos y los resultados obtenidos incluyendo el experimento confirmatorio.**

Para las variables longitud de la fibra ( $L_{BF}$ ), concentración de la fibra en peso ( $\%_{BF}$ ) y el grado de funcionalización ( $\%_{func}$ ) se han considerado 4 niveles.

Para las variables viscosidad de la matriz polimérica, tipo de funcionalización, diámetro de la fibra y activación de la fibra se han considerado únicamente 2 niveles.

Las variables y niveles elegidos son los siguientes (tabla 1):

- ✓ Longitud de la fibra (**0,3-1-6 y 12 mm**).
- ✓ Concentración de la fibra (**5-10-20 y 30%**).
- ✓ Grado de funcionalización (**0-3-6 y 9%**).
- ✓ Viscosidad de la matriz polimérica (**alta y baja**).
- ✓ Tipo de funcionalización (**anhídrido maleico y vinil-trietoxi-silano**).
- ✓ Diámetro de la fibra (**13-17  $\mu$ m**).
- ✓ Activación de la fibra durante el proceso de ensimado (**si-no**).

## 2.2 Materiales

En este trabajo se han utilizado los siguientes materiales:

**Matriz polimérica.** Como matriz polimérica se han utilizado dos co-polímeros heterofásicos de polipropileno-polietileno de la marca comercial Borealis (BC245MO y BH345MO) cuya única diferencia a nivel macroscópico es el índice de fluidez (3,5 y 45 g/10 min. a 230°C/2,16 kg. según norma ISO 1133).

**Fibra de refuerzo.** Como fibra de refuerzo se han utilizado fibras de basalto KV11 de la marca comercial Kamenny-Vek (diámetros 13 y 17 micras).

**Modificantes para la matriz polimérica.** Para funcionalizar las matrices poliolefinicas se ha utilizado como iniciador peróxido (2,5-dimetilhexano-2,5-di-ter-Butil). Como funcionalizantes se han utilizado anhídrido maleico y vinil-trietoxi-silano (VTEO).

**Modificantes para la fibra de refuerzo.** Para modificar la superficie de las fibras de basalto se ha utilizado vinil-metoxi-silano (VTMO).

## 2.3 Procesado

Para la elaboración de los materiales compuestos objeto de estudio se han realizado los siguientes procesos:

**Funcionalización de las matrices poliméricas.** La funcionalización de las matrices poliolefinicas se ha realizado utilizando el proceso de extrusión reactiva en dos etapas. Se ha utilizado una extrusora LEISTRIZ Micro-27GL36G. En la primera etapa se ha mezclado el polímero con un 80% de monómero (velocidad de giro del husillo =75 rpm.  $T^a$  =180-190°C). En la segunda etapa se ha introducido el 20% restante del monómero y el iniciador (velocidad de giro del husillo =35 rpm.  $T^a$  =180-190°C).

**Preparación de las fibras de refuerzo.** Las fibras de refuerzo se han sometido a los procesos de corte controlado, eliminación del ensimaje original y ensimado compatible con la matriz poliolefinica.

El proceso de corte controlado de las fibras de basalto se ha realizado de la siguiente manera: el tamaño de 0,3 mm se ha obtenido utilizando un molino planetario de bolas (modelo Pulverisette 7 Premium Line) con bolas de circona de 5 mm de diámetro,  $v_{rotor}$  = 500 rpm.,  $t_{permanencia}$  = 3 minutos. El tamaño de 1 mm se ha obtenido con un útil de corte de diseño y fabricación propia. Los tamaños de 6 y 12 mm se han obtenido con una

pistola neumática de corte (Modelo Florida 94854) utilizando una presión neumática de 8 kg/cm<sup>2</sup>.

La eliminación del ensimaje original de las fibras se ha realizado mediante calcinación en mufla (Marca Emison) a 350°C durante 90 minutos, con rampas de calentamiento y enfriamiento de 4°C/min.

El proceso de ensimaje se ha realizado de la siguiente manera: activación ácida de la fibra calcinada utilizando HCl (por cada 1000 ml de disolución de HCl, 227 ml HCl comercial (37%) + 773 ml agua desionizada) e inmersión de las fibras en disolución de silano en PH 9 (600 ml de disolución de silano, 13,725 ml AcH y 12,372 ml VTMO). El curado del recubrimiento se ha realizado durante 9 horas a 120°C. Para finalizar el proceso se han lavado las fibras en tolueno para eliminar el silano que no ha reaccionado.

**Obtención de probetas.** Para evitar la influencia que el proceso de inyección pudiera tener en el estudio realizado, los materiales se han elaborado en un mezclador interno de baja cizalla y las probetas se han obtenido por compresión utilizando una prensa de platos calientes. Se ha utilizado un mezclador interno Rheomix 3000. El proceso de mezclado en fundido se ha realizado en dos etapas utilizando rotores tipo Sigma. Las variables de proceso han sido: 1ª Etapa: 220 °C/5 minutos, velocidad del rotor =10 rpm. 2ª Etapa: 220 °C/5 minutos, velocidad del rotor =20 rpm. Las placas se han realizado en una prensa de platos calientes (Polystat P200T) a 240°C durante 30 minutos con rampa de enfriamiento de 10°C/min y presión de compactación de 50 kg/cm<sup>2</sup>. Las probetas han sido mecanizadas de las placas utilizando una fresadora DMC63V con velocidad de giro de 9000 rpm.

## 2.4 Caracterización

La caracterización mecánica de la energía disipada se ha determinado mediante ensayos de impacto Izod con entalla a 23°C empleando un Péndulo “Resil Impactor” CEAST (Norma española UNE-EN ISO 180/U).

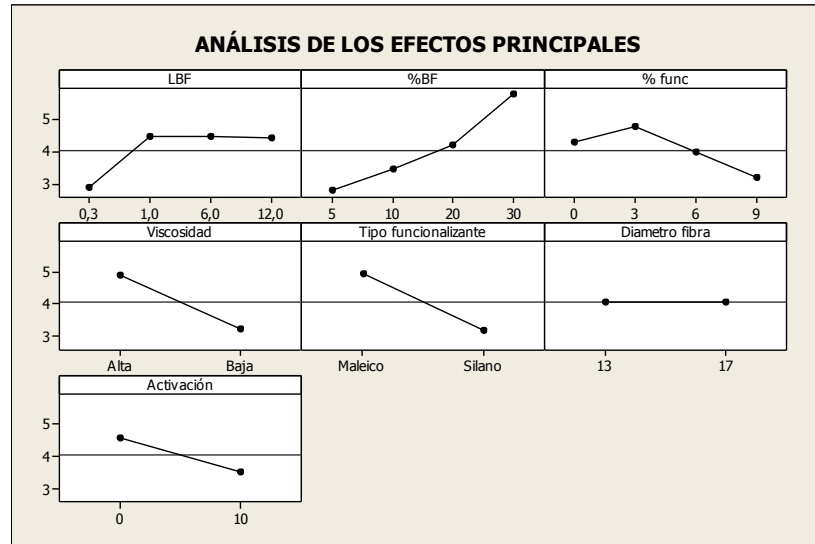
## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la figura 1 se muestra el análisis de los resultados obtenidos aplicando el diseño de experimentos definido. Puede apreciarse la contribución individual de cada una de las variables elegidas. En el eje Y se representa la variable objeto de estudio (energía disipada).

De los resultados obtenidos cabe destacar:

**Longitud de la fibra.** La energía disipada aumenta con la longitud de la fibra hasta 1 mm. Después puede apreciarse que el aumento de la longitud de la fibra no aumenta la energía disipada ante impacto. Este resultado es sorprendente, ya que se espera que la capacidad para disipar energía aumentara significativamente con la longitud de la fibra.

**Concentración de la fibra.** La energía disipada aumenta de manera prácticamente lineal con la concentración de la fibra. Este resultado es el esperado.

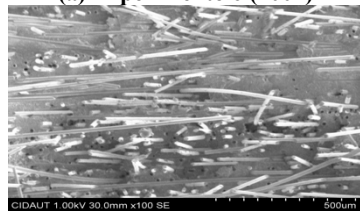


**Fig. 1. Contribución de cada variable a la energía disipada ante impacto.**

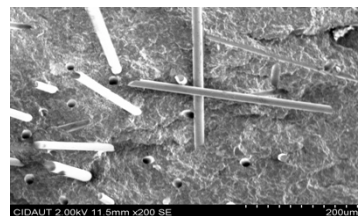
**Grado de funcionalización.** La energía disipada presenta un comportamiento complejo respecto al grado de funcionalización. En un principio, el aumento del grado de funcionalización incrementa la energía disipada (hasta el 3%) sin embargo, a partir de un determinado grado de funcionalización, aumentar la cantidad de funcionalizante disminuye la energía disipada. La explicación de este resultado puede ser que el mecanismo que domina la disipación de energía es el despegue de las fibras y, un aumento de la adherencia entre la fibra y la matriz provoca la rotura prematura de las fibras con escasa longitud de despegue, disminuyendo la energía disipada en la rotura.



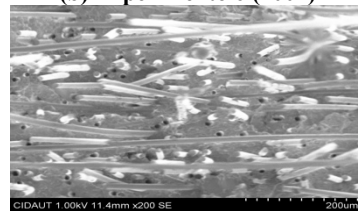
**(a) Experimento 6 (100x)**



**(c) Experimento 12 (100x)**



**(b) Experimento 6 (200x)**



**(d) Experimento 12 (200x)**

**Fig. 2. Análisis de la superficie de fractura de experimentos representativos utilizando SEM.**

**Tipo de funcionalizante.** La utilización de anhídrido maleico como funcionalizante aumenta los valores de la energía disipada.

**Viscosidad de la matriz.** La energía disipada aumenta con la viscosidad de la matriz polimérica. Este resultado era esperable, asociado al comportamiento de la matriz.

**Diámetro de la fibra.** No influye (para el rango analizado) en la energía disipada.

**Activación de la fibra.** La activación de la fibra ha provocado un descenso de la energía absorbida. Este resultado también es sorprendente y debe ser explicado de la misma manera que para el grado de funcionalización.

En la figura 2 pueden apreciarse distintas imágenes obtenidas por SEM de las fracturas en frío de distintas muestras de los materiales compuestos analizados. Se ha tomado una muestra con baja energía disipada y otra con alta energía disipada. En ambos casos se pueden apreciar fractura de fibras y fenómenos de “pull-out”.

#### 4. CONCLUSIONES

Se ha analizado la influencia que cada variable de diseño del material tiene en la energía disipada ante sollicitaciones de impacto. Destaca que la longitud de la fibra es significativa hasta 1 mm. por encima de esta longitud no se aprecia influencia en la energía disipada. También destaca que la funcionalización de la matriz es clave para mejorar la energía disipada. La concentración del funcionalizante puede variar el mecanismo fundamental de disipación de la energía.

Analizando los resultados obtenidos por SEM no se aprecia ninguna relación directa entre los fenómenos de rotura o despegue de las fibras y la energía disipada. Al existir múltiples mecanismos simultáneos de disipación de energía es muy difícil encontrar la combinación óptima de los valores de las variables de diseño del material que maximice la energía disipada. Para el caso estudiado se ha encontrado que la mejor combinación de variables de diseño para el material ha sido utilizar una matriz polimérica de alta viscosidad, funcionalizada con anhídrido maleico al 3%, la fibra de basalto de longitud 1 mm al 30% de concentración y no es necesaria la activación ácida durante el proceso de ensimado de las fibras de refuerzo.

#### REFERENCIAS

- MOAD G., (1999), *The Synthesis of polyolefin graft copolymers by reactive extrusion*, Progress in Polymer Science 24, 81-142
- PLUEDDEMAN E.P., (1974), *Mechanism of adhesion through silane coupling agents*, Composite Materials, vol. 6. pp. 217-284.
- PLUEDDEMAN E.P., MITTAL K.L., (1992), *Silanes and other coupling agents*, VSP, Utrecht, 13
- THOMASON J.L., VLUG M.A., (1996), *Influence of fibre length and concentration on the properties of glass fibre-reinforced polypropylene: 3. Strength and strain at failure*, Composites: Part A 27A, 1075-1084.
- THOMASON J.L., VLUG M.A., (1997), *Influence of fibre length and concentration on the properties of glass fibre-reinforced polypropylene: 4. Impact Properties*, Composites, Part A 28A, 277-288.
- XANTHOS M., (1992), *Reactive Extrusion*. Munich, Hanser.

## **Estudio de la influencia de las variables de proceso en las propiedades mecánicas de materiales compuestos de matriz poliolefinica y fibra de vidrio transformados por inyección**

**J. Poveda<sup>1</sup>, F.J. Maturana<sup>1</sup>, J.C. Merino<sup>1,2</sup>, J.M. Pastor<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup>Fundación CIDAUT – Centro de investigación y Desarrollo en Transporte y Energía,  
Parque Tecnológico de Boecillo, 47151, Boecillo, Valladolid, España. e-mail:  
jespov@cidaut.es

<sup>2</sup>Departamento de Física de la Materia Condensada, EII, Universidad de Valladolid,  
Paseo del Cauce 59, 47011, Valladolid, España.

### **RESUMEN**

El procesado de los materiales compuestos de matriz polimérica y fibra de refuerzo para obtener el componente deseado puede modificar las características mecánicas nominales de los materiales transformados. En particular, cuando la matriz es poliolefinica, las fibras de refuerzo son discontinuas y el proceso de transformación elegido es la inyección y la modificación de las propiedades mecánicas nominales del material puede ser significativa. Debido a que las modificaciones de las propiedades suelen ser una minoración de las mismas, resulta muy interesante conocer la pérdida que pueden sufrir las propiedades mecánicas fundamentales en función de las principales variables del proceso de inyección.

Como funciones de control para evaluar la pérdida de propiedades mecánicas en función de las variables de procesado se han utilizado la temperatura de deflexión bajo carga (HDT), el módulo elástico a temperatura ambiente, la resistencia a rotura en tracción y la energía disipada ante sollicitaciones de impacto.

En el estudio se realizaron comparativas para distintas concentraciones de fibra (20, 40 y 60% en peso) y para las distintas direcciones de orientación de la fibra asociadas al flujo del material durante el proceso de inyección (longitudinal y transversal). Para completar el estudio se han analizado las longitudes de fibra obtenidas de las probetas utilizadas para intentar explicar la pérdida de propiedades mecánicas detectadas.

### **1. INTRODUCCIÓN**

Para poder diseñar y/o elegir un material compuesto de matriz polimérica y refuerzo de fibra discreta para una aplicación, es esencial conocer las propiedades mecánicas que se pueden obtener con dicho material. Conociendo las propiedades mecánicas del material es posible diseñar el componente para cumplir el pliego de condiciones asociado al mismo.

Cuando el componente es obtenido mediante el proceso de inyección, es habitual considerar, durante el diseño del componente, las propiedades nominales del material y no las propiedades reales. Durante el procesado, el material compuesto estará sometido a solicitaciones de presión, temperatura y cizalla que pueden provocar una minoración de las propiedades mecánicas reales en comparación con las propiedades mecánicas nominales (Thomason 2002).

La pérdida de propiedades mecánicas asociada al proceso de transformación depende tanto del tipo de material procesado como de las condiciones específicas de procesado utilizadas. En particular, cuando se utilizan materiales compuestos de matriz poliolefínica y refuerzo de fibra discontinua transformados por inyección (Matsuoka 1995, Rosenthal 1992, Thomason 1996), la forma de plastificar el material puede provocar rotura incontrolada de la fibra de refuerzo y, además, efectos de degradación térmica que pueden afectar negativamente a la interfase entre la matriz polimérica y la fibra de refuerzo.

En este estudio nos centramos en materiales compuestos de matriz poliolefínica y refuerzo de fibra de vidrio discontinua transformada por inyección convencional (comúnmente utilizados en el sector del transporte). Dentro de la familia de materiales anteriormente descritos, se han seleccionado materiales compuestos con las máximas longitudes de fibras procesables por inyección (11 mm) para poner de manifiesto, de forma más clara, la influencia de las variables de procesado en las propiedades mecánicas finales.

Aunque todas las variables del proceso de inyección pueden, potencialmente, influir en las propiedades mecánicas finales, analizamos fundamentalmente las siguientes variables: velocidad angular del husillo ( $v_{\text{rodar}}$ ), contrapresión (BP) y velocidad de inyección ( $v_{\text{iny}}$ ). Las variables elegidas son las que, teóricamente, mayor influencia van a tener en la rotura de la fibra.

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

Para la realización del presente trabajo se ha utilizado la siguiente metodología:

### 2.1 Elección de variables y diseño de experimentos

Para reducir el número de experimentos se han agrupado las variables elegidas en dos condiciones: condición óptima y condición extrema. La condición óptima es aquella combinación de las variables en las cuales se produce la menor degradación de la fibra ( $V_{\text{rodar}} \downarrow\downarrow$ , BP  $\downarrow\downarrow$ ,  $V_{\text{iny}} \downarrow\downarrow$ ). La condición extrema es aquella combinación de las variables en las cuales se produce la mayor degradación de la fibra ( $V_{\text{rodar}} \uparrow\uparrow$ , BP  $\uparrow\uparrow$ ,  $V_{\text{iny}} \uparrow\uparrow$ ).

En la tabla 1 se presentan los seis experimentos resultantes. Para cada uno de las tres concentraciones de fibra (20, 40 y 60% en peso) se han considerado las variables elegidas en las configuraciones Óptima y Extrema.



	Material	%FV	Condiciones	V <sub>rodar</sub>	BP	V <sub>iny</sub>
1	FACT 6020VL	20	Óptimas	20%	5%	20%
2			Extremas	80%	50%	50%
3	FACT 6040VL	40	Óptimas	20%	5%	20%
4			Extremas	80%	50%	50%
5	FACT 6060VL	60	Óptimas	20%	5%	20%
6			Extremas	80%	50%	50%

**Tabla 1: Diseño de experimentos con las variables y los niveles elegidos.**

## 2.2 Materiales

En este trabajo se ha utilizado un polipropileno homopolímero reforzado con distintos porcentajes de fibra de vidrio larga. Los tres materiales, de la marca comercial Factor, se denominan FACT 6020VL (20% de fibra de vidrio en peso), FACT 6040VL (40% de fibra de vidrio en peso), FACT 6060VL (60% de fibra de vidrio en peso). La fibra de vidrio tiene longitud inicial de 11 mm y está tratada superficialmente para que sea compatible con la matriz polimérica.

## 2.3 Procesado

Para la elaboración de los materiales compuestos objeto de estudio se han realizado los siguientes procesos:

**Obtención de placas.** Cada uno de los materiales anteriormente mencionados han sido inyectados utilizando una inyectora Margarit JSW 650. Las características nominales de la inyectora utilizada son  $P_{inyección}=150 \text{ kg/cm}^2$ ,  $v_{inyección}=50 \text{ mm/s}$ ,  $v_{rodar}=100 \text{ rpm}$ ., contrapresión (BP)=100 kg/cm<sup>2</sup>. Las dimensiones de las placas inyectadas son 500x450x4mm.

**Obtención de probetas.** Las probetas han sido mecanizadas de las placas utilizando una fresadora DMC63V con velocidad de giro de 9000 rpm. De cada placa de inyección se han mecanizado las probetas normalizadas utilizadas en los ensayos en dos direcciones (longitudinal y transversal).

## 2.4 Caracterización

La caracterización mecánica se ha realizado de la siguiente manera:

- La energía disipada ante impacto mediante “Puncture test” a 23°C empleando un impactor de 20 mm de diámetro (Norma española UNE-EN ISO 6603-2:2001).
- Módulo elástico y tensión a rotura utilizando una máquina de ensayos universal MTS, modelo 831-59 (Norma española UNE-EN ISO 527-1 y UNE-EN ISO 527-2).
- Temperatura de reblandecimiento bajo carga (HDT), con un analizador CEAST modelo HDT3VICAT P/N 6911.000 (Norma española UNE-EN ISO 75-1).

La longitud promedio de la fibra se ha obtenido siguiendo un procedimiento propio basado en la extracción de la fibra del material compuesto utilizando xileno, secado y

posterior tratamiento de datos utilizando un programa incluido en la lupa STEMIC 2000C.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la tabla 2 se presentan los resultados obtenidos de los seis experimentos efectuados. Para mayor claridad se presentan por separado los correspondientes a cada una de las direcciones de fibra analizadas.

%FV	Condición	Orientación	E (MPa)	$\sigma_{rotura}$ (MPa)	HDT (°C)
20	OPT.	Long.	4180	79,0	152,1
	EXT.	Long.	4090	75,9	149,3
40	OPT.	Long.	8810	112,0	154,3
	EXT.	Long.	8640	102,0	152,8
60	OPT.	Long.	12100	97,6	154,8
	EXT.	Long.	12050	95,2	153,3
20	OPT.	Transv.	2290	41,7	107,8
	EXT.	Transv.	2230	39,2	85,3
40	OPT.	Transv.	3520	34,6	105,5
	EXT.	Transv.	3010	34,1	86,0
60	OPT.	Transv.	3760	25,6	101,5
	EXT.	Transv.	3570	23,0	90,1

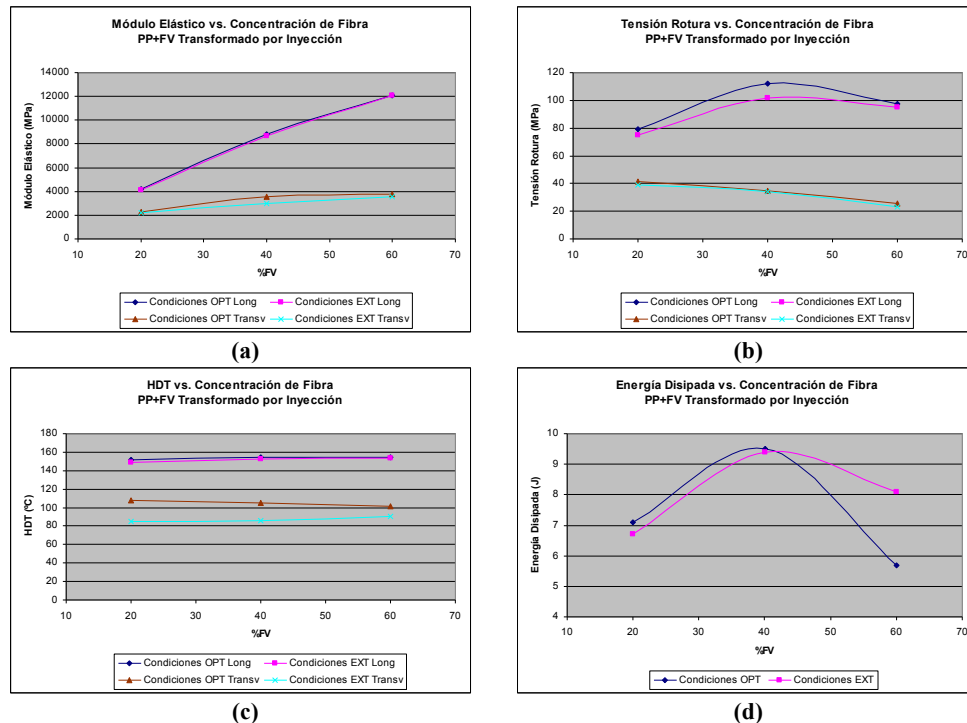
**Tabla 2: Resultados obtenidos del diseño de experimentos planteado.**

En la figura 1 se han graficado los datos para poder comparar las condiciones de inyección y las direcciones de flujo en cada una de las propiedades mecánicas objeto de estudio.

De los resultados obtenidos cabe destacar:

**Módulo elástico.** La variación del módulo elástico con la fibra es prácticamente lineal, tanto en la dirección longitudinal como transversal. El módulo elástico aumenta al aumentar el contenido de fibra. La diferencia entre las condiciones de procesado óptima y extrema es mínima.

**Tensión de Rotura.** En la dirección longitudinal, el máximo de tensión de rotura se obtiene para el 40% de fibra de vidrio. Para esta concentración de fibra se observa la diferencia entre las condiciones de procesado óptimas y extremas. Sin embargo, en la dirección transversal no existe diferencia entre las condiciones de procesado y, además, la tensión de rotura disminuye con la concentración de la fibra. La variación de la tensión de rotura no presenta un comportamiento lineal ascendente como ocurre con el módulo elástico.

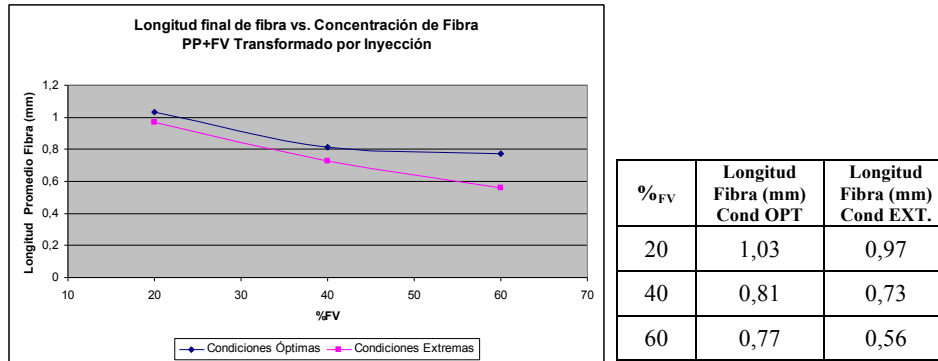


**Fig. 1. Representación de los resultados obtenidos.**  
**a) Modulo elástico; b) Tensión de rotura c) HDT; d) Energía disipada**

**HDT.** La temperatura de deflexión bajo carga presenta, en la dirección longitudinal, un comportamiento prácticamente independiente de la concentración de fibra. Además no hay diferencia apreciable entre las condiciones de procesado óptima y extrema. En la dirección transversal, se aprecia diferencia entre las condiciones de procesado para las concentraciones de fibra menores.

**Energía disipada (Puncture test).** El comportamiento de la energía disipada es bastante singular. La energía absorbida no aumenta con la concentración de fibra. El máximo de energía absorbida se encuentra en el 40% de fibra de vidrio. Además, cuando la concentración de fibra es alta (60%) la energía absorbida es sensiblemente superior para las condiciones de transformación extremas. Esto se explica teniendo en cuenta que cuando la concentración de la fibra es muy grande (>50%) es difícil conseguir que el material plastifique de forma completa y homogénea; las condiciones extremas aunque provocan mayor rotura de fibra, también mejoran la homogeneidad del material fundido.

**Análisis de longitudes de fibra.** En la figura 2 se presentan los resultados obtenidos del análisis de la longitud promedio de la fibra para cada uno de los materiales analizados y en cada una de las condiciones de transformación. Puede observarse que la longitud de fibra, incluso en las condiciones de transformación más favorables, es muy pequeña comparada con la longitud de partida (10 mm.). La diferencia de longitudes promedios entre los distintos materiales y condiciones también son pequeñas, por lo tanto no se producen variaciones bruscas de las propiedades mecánicas analizadas.



**Fig. 2. Variación de la longitud de fibra en probeta en función de la concentración de la fibra y de las condiciones de transformación.**

#### 4. CONCLUSIONES

Se ha analizado la influencia que las variables de proceso fundamentales tienen en las propiedades mecánicas, utilizadas como referencia en el diseño de componentes.

La rotura de la fibra debida al proceso de inyección es significativa, incluso en las condiciones de inyección menos severas. Por lo tanto las diferencias observadas en las propiedades mecánicas medidas respecto a las condiciones de transformación son, en general, pequeñas. Comparando las propiedades obtenidas con las propiedades nominales facilitadas por el fabricante se observan discrepancias importantes (20-25%).

Destaca el comportamiento de los materiales con alta concentración de fibra. La homogeneidad en el proceso de plastificación asociada a las condiciones de transformación más severas pueden mejorar las propiedades de disipación de energía.

#### REFERENCIAS

MATSUOKA T., (1995) *Fiber orientation prediction in injection moulding polypropylene: Structure, Blend and Composites*. Chapman and Hall, London.

ROSENTHAL J., (1992) *A model for determining fibre reinforcement efficiencies and fibre orientation in polymer composites*. Composites. 13, 462.

THOMASON J.L., VLUG M.A., (1996), *Influence of fibre length and concentration on the properties of glass fibre-reinforced polypropylene: 3. Strength and strain at failure*, Composites: Part A 27A, 1075-1084.

THOMASON J.L., (2002), *Influence of fibre length and concentration on the properties of glass fibre-reinforced polypropylene: 5. Injection moulded long and short fibre PP*, Composites, Part A 33, 1641-1652.

## Preparation of *Ginkgo biloba* extract and polymeric nanocapsules containing this extract

R. Ghilardi, T.M. Rostirolla, V.W. Angeli, K.C.B. de Souza  
Center for Health Sciences, University of Caxias do Sul, Brazil

### ABSTRACT

The vectorization of plant extracts is a promising strategy for the pharmaceutical and cosmetic industries, resulting in increased stability and applicability of these compounds.<sup>28, 29</sup> Among the extracts widely used plant, the leaf extract of *Ginkgo biloba* has been studied due to the high content of flavonoids and other active compounds, in addition to wide variety of therapeutic properties, which involve the peripheral cerebral circulation improves, antimicrobial, antiviral, anticancer, antiinflammatory and antioxidant<sup>24,6,4,9</sup>. This study aimed to prepare nanocapsules suspensions containing *Ginkgo biloba* acetone extract. For the preparation of the extract it was important to characterize of the plant drug through the thin layer chromatography, which were identified rutin, quercetin and vitexin. The determination of moisture content by IR showed a value of  $10.02 \pm 0.0082\%$ . In preparing the extract we used different solvents and extraction methods in order to obtain an extract enriched in flavonoids and compatible with nanostructured systems. The encapsulation efficiency was above 90%, while the total flavonoid content was around 29mg/mL. From the results it is believed that encapsulation of flavonoids from the extract of *Ginkgo biloba* in polymeric nanocapsules can be prepared, is however, and still requires additional studies to assess the stability of compounds in the extract after the encapsulation.

### 1. INTRODUCTION

The research in pharmaceutical and cosmetic highlighted nanotechnology as one of the promising alternatives to actives administration. This new technology incorporates the principle of controlled drug delivery and/or active in specific sites, aiming to reduce toxicity and/or increased therapeutic index.<sup>12,15,19,22,23</sup> The nanoparticles provide the substance associated with them greater protection against chemical or enzymatic degradation, this property is due to the polymer protective ability.<sup>29</sup> In recent years studies have demonstrated the importance of these systems as an alternative for drug administration. Polymeric nanocapsules and nanospheres have a diameter on the order of nanometers (about 10 to 1000 nm), and differ among themselves as to the morphological and structural organization of the polymer and the presence or absence of an oil phase composition.<sup>17,20</sup> Due to these structural characteristics of these systems have attracted attention of researchers in the biomedical areas in order to increasingly exploit their potential, as regards the reduction of adverse effects, protection against degradation and change the release profile of substances it associated conditions<sup>2</sup>.

The application of nanoparticles systems is only possible through the properties that these systems have to isolate the active external environment and to some extent control the release of active only in half the time you want. Between the articles in the literature involving nanoparticles can highlight those which aim, among other activities to protect actives and labile photoresist, masking the taste of corporate actives, control the release and deliver protection against oxidative action of the environment.

*Ginkgo biloba* is the only species of the genus *Ginkgo L.*<sup>21</sup>, was originally found in China, currently one of the most prescribed medicinal plants in Europe, where it was introduced in the century XVIII.<sup>5</sup> The therapeutic properties of *Ginkgo biloba L.* are well described in literature, being used in the treatment of cerebrovascular disorders, peripheral vascular and reducing permeability and fragility capilar.<sup>24,16</sup> are also described positive effects on diseases associated with the generation of radicals livres.<sup>7</sup> *Ginkgo biloba* is described by its significant free antiradical action, promoting the inactivation of the superoxide radical and subsequent interruption in the production of free radicals. The antioxidant properties of flavonoids occurs through its ability to inhibit superoxide radical formation and activity of xanthine oxidase.<sup>14</sup>

The application of this plant species in therapy is related to the high content of flavonoids such as rutin, quercetin, vitexin and other active substances present in plant.<sup>4, 14, 9</sup> Herbal extracts such as *Ginkgo biloba*, generally have low stability since its constituents, especially polyphenols are susceptible to degradation processes.<sup>4</sup> This context, is of importance for studies that evaluate the feasibility of preparing nanocapsules as reservoirs of substances derived from plant extracts. These studies aim to prepare innovative formulations as well as increasing the stability of plant actives which could result in increasing the applicability of those in the pharmaceutical and cosmetics industries. Based on the properties described, and the few studies linking the nanostructures plant extracts, become relevant studies that seek to actives the feasibility of this association, and the subsequent characterization of nanocapsules.

## 1.1 Characterization of the plant drug

### 1.1.1 Thin Layer Chromatography (TLC)

The TLC was the technique used to identify the flavonoids in the leaves of *Ginkgo biloba*. The silica plate on aluminum with fluorescent indicator (60GF254) were used (10x12 cm)<sup>27</sup> was used as stationary phase. Mobile phase was composed of ethyl acetate/ water/ anhydrous formic acid/ glacial acetic acid (67.6/17.4/7.5/7.5 v/v/v/v) and the plates were developed to a distance of 120 mm at room temperature. Six reference standards were used: rutin, chlorogenic acid, quercetin, apigenin, luteolin and vitexin all in methanol. Detection was by way of two spray reagents: Natural Products Reagent (2-aminoethyl diphenylborinate 1% in methanol) followed by Macrogol 400 (polyethylene glycol 5% in methanol). The plate was viewed under UV 365 nm. Methanol extract was obtained from the leaves of *Ginkgo biloba* in the proportion of 10%. The chromatogram obtained showed the spots corresponding to rutin, vitexin and quercetin, with retention factor ( $R_f$ ) around 0.2, 0.6 and 0.95, respectively.<sup>4, 14, 9, 27</sup>

### 1.1.2 Loss on drying

Performed through infrared drying, in scale with equal heating system (Mettler Toledo-HB43). Weighed up to 15g of sample. Then he became focused radiation to the sample, and the final weight was noted.<sup>13</sup> The drug showed moisture content of 10.02%  $\pm$

0.0082, which is within the 11% limit recommended by the Pharmacopoeia for leaves of *G. biloba*.<sup>24</sup>

### 1.2 Preparation and characterization of liquid extract of *Ginkgo biloba* leaves

To obtain selective phenolic compounds is necessary to perform the extraction with solvent different polarity.<sup>9</sup> Knowing the active antioxidants in the sample of the plant and its chemical structure were tested several solvents and solvent mixtures of different polarities such as 95% ethanol and 40%, hexane, acetone / water (70:30), acetone and water, looking for a system capable of providing higher extraction yield of flavonoids present in the plant of interest and at the same time be compatible with nanocapsules. The presence of chlorophyll in plant tissue can form themselves into an interferer for analysis, thus its removal is necessary. For this procedure was used soxhlet extraction, 5 cycles (60'), the solvent renewed each cycle. The solvent used was hexane in a drug: solvent ratio 1:10 at a temperature of 60 °C. After solvent extraction of low polarity, was held to prepare the acetone extract of *Ginkgo biloba*, also being the solvent used in the preparation of nanocapsules<sup>10</sup> able to extract and flavonoids such as Poly-hydroxylated aglycones. Remained the method of extraction by soxhlet in single cycle (120') at a constant temperature of 40 °C, resulting in the end the acetone extract of *Ginkgo biloba*.

### 1.3 Content of total flavonoids in the acetone extract

10g of the extract were weighed, completing the volume to 100 mL with acetone, were later withdrawn from the four fractions of 10 mL, moving to 4 volumetric flasks of 25mL, and in 3 of them previously were added 2.0 mL of complexing agent (2 %  $\text{AlCl}_3$ ), the other was used as blank, and finally the four flasks were supplemented with acetone to 25 mL. Absorbance was measured after 30' the addition of complexing agent, against the prepared blank, at 395 nm using a spectrophotometer. All samples were analysed three times. The content total flavonoids result was expressed in apigenin (g%)<sup>6</sup>. Was used as a complexing agent of flavonoids aluminum chloride which form stable complexes with flavonoids, occurring in spectrophotometric analysis a diversion to longer wavelengths and an intensification of absorption. Under these conditions, the complex flavonoid- $\text{Al}^{3+}$  absorbs at a wavelength greater than the flavonoid in the absence of complexing agent, thus avoiding interference in the measurements of absorbance.<sup>18</sup> The result was expressed in (g%) of apigenin. The *Ginkgo biloba* acetone extract showed a total flavonoid content of  $6.59\% \pm 0.140$ .

### 1.4 Preparation of nanocapsules suspensions containing *Ginkgo biloba* extract

Nanocapsules were prepared as described by Fessi and co-workers<sup>10</sup>. Briefly, the lipophilic solution consisted of acetone (64.5 mL), poly-epson-caprolactone (251.0 mg), sorbitan monostearate (191.3 mg), mygliol 812<sup>®</sup> (0.767 g) and *Ginkgo biloba* extract (12.55 mL-0,824g of flavonoids). This organic phase was added under magnetic stirring into an aqueous solution (141.5 mL) containing hydrophilic surfactant, Tween 80 (193.3 mg). Acetone was removed and the suspension concentrated by evaporation under reduced pressure. The final volume of suspension was adjusted to 25mL and corresponding to 33.00 mg/mL of flavonoids

### 1.5 Characterization of nanocapsules suspensions containing *Ginkgo biloba* extract

The total flavonoid content was determined in suspensions of nanocapsules after preparation and also with the residue of evaporation loss of flavonoids to check for carryover vapor<sup>8, 20, 28</sup>. To conduct the assay it was added 1.0 mL and 0.5 mL of the suspension of nanocapsules, respectively, in a volumetric flask (50mL), these volumes were added 20mL of acetonitrile to each flask. The mixtures were sonicated in ultrasound (5'), and then turned up the volume of each flask with acetonitrile. Dilute 10 mL of each solution in 25mL volumetric flask.(triplicate). One of the volumetric flask was in blank and the others were added of 2.0 mL of 2% AgCl<sub>3</sub>, the volume was completed with acetonitrile. Absorbance was measured after 30' the addition of complexing agent, against the prepared blank, at 395 nm using a spectrophotometer. The content total flavonoids result was expressed in (g%) of apigenin<sup>6</sup>. The method of nanoprecipitation was feasible for the preparation of suspensions of nanocapsules containing *Ginkgo biloba* acetone extract. The pH value for the suspensions was  $5.5 \pm 0.007$ , which is consistent with the literature for the formulations prepared with poly E-caprolactone.<sup>20,28</sup> The total flavonoid content was  $90.75\% \pm 9.9534$  (29.93 mg / mL $\pm$ 3.2841) when he worked with the volume of 0.5 mL. This value was not obtained for volume of 1.0 mL. It is believed that the ratio polymer / acetonitrile, in this case is not conducive to total dissolution of nanocapsules. The total flavonoid content in the evaporation residue was  $1.51\% \pm 0.2656$  this result indicates that there was no loss of flavonoid in the residue of acetone

### CONCLUSIONS

The extraction of total flavonoids, using acetone as organic solvent show reproducibility, low cost and high yield. The method of nanoprecipitation was feasible for the preparation of suspensions of nanocapsules. The results showed that the association between *Ginkgo biloba* acetone extract and nanocapsules was feasible under the conditions tested, since after the encapsulation was achieved a level of 90.75% of total flavonoids. For the determination of total flavonoids in nanocapsules volume of 0.5 mL of suspension was more appropriate for the assay. The results presented are preliminary, but promising to continue this work.

### REFERENCES

- [1] ALVES C. P. I. Estudo e caracterização da encapsulação de isotretinoína em lipossomas unimamelaes. 2005 134f. Dissertação (Mestrado em Ciências da Saúde) Universidade de Brasília, Brasil.
- [2] ALVAREZ R. R.; et al. Visualization os skin penetration using confocal laser scanning microscopy. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, Stuttgart, V 58, p 301-316,2004.
- [2] BANOVA D. et al. Caracterização do extrato seco de *Ginkgo biloba* L. em formulações de uso tópico. *Acta farmacéutica bonaerense*. vol. 25 n° 2 - año 2006
- [3] BEEK, T.A. Chemical analysis of *Ginkgo biloba* leaves and extracts. *Journal of Chromatography A*, v. 967, p. 21-51, 2002.
- [4] BLUMENTHAL, M.; *The Complete German Commission e Monographs; therapeutic guide to herbal medicines*. Editora American Botanical Council, Texas, 1998.
- [5] BRUNETON, Jean. *Fitoterapia*. Zaragoza: Acribia, 2004.



- [6] DE SOUZA, K.C.B. Desenvolvimento de metodologias analíticas e tecnológicas na obtenção de extratos secos nebulizados de *Passiflora edulis* variedade flavicarpa (maracujá). Dissertação (Mestrado)– Programa de Pós-graduação em Ciências Farmacêuticas, Faculdade de Farmácia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre. 1997.
- [7]DERMARDEROSIAN, A.; BEUTLER, J.A. (Ed) *The Review of Natural Products*: the most complete source of natural product information. 4.ed. St. Louis: Facts and Comparisons, 2005.
- [8] DOMINGUES S. G. Caracterização físico-química e avaliação dos perfis de liberação *in vitro* de micropartículas revestidas com nanocápsulas poliméricas. Porto Alegre, 2006. 169p. Dissertação (Mestrado), UFRGS.
- [9] FENG X, ZHAN, ZHU H. Comparative Anticancer and Antioxidant Activities of Different Ingredients of *Ginkgo biloba* Extract (EGb 761). *Planta Medica*. 2009. In press.
- [10] FESSI, H.; PUISIEUX, F.; DEVISSAGUET, J-Ph. Procédé de préparation des systèmes colloïdaux dispersibles d'une substance sous forme de nanocapsules. *European Patent*, 0274961 A1, 1988.
- [11] FUNARI, Cristiano S. and FERRO, Vicente O. Análise de própolis. *Ciênc. Tecnol. Aliment.* [online]. 2006, vol.26, n.1, pp. 171-178.
- [12] FREITAS M.N; MARCHETTI J. M. Nimesulid PLA microspheres as potencial sustained release sysem for the treatment of inflammatory diseases. *International Journal of Pharmaceutica*, Amsterdam, v.295,p201-211,2005).
- [13] GARCIA-AMOEDO, Luis Henrique and ALMEIDA-MURADIAN, Ligia Bicudo de. Comparação de metodologias para a determinação de umidade em geléia real . *Quím. Nova* [online]. 2002, vol.25, n.4, pp. 676-679.
- [14] GRUENWALD, J.; BRENDLER, T.; JAENICKE, C.; *PDR for herbal medicines*. 3ªed. Editora Thomson; Montvale, 2004.
- [15]GUTERRES, S; ALVES, M.P;POHLMANN, A.R. Polymeric nanoparticles, nanospheres and nanocapsules, for cutaneous applications. *Drug Target Insights* 2, 147 (2007).
- [16] KRINSKY, D. L. et al. *Natural Therapeutics Pocket Guide*. 2. ed. Hudson: Lexi-Comp, 2003.
- [17] LEGRAND, P; BARRATT. V. MOSQUEIRA H; FESSI J.P. Devissaguet *S.T.P. Pharma Sci.* 9:411-8. 1999.
- [18] MARCUCCI, M.C.; WOISKY, R.G.; SALATINO, A. Uso do cloreto de alumínio na quantificação de flavonóides em amostras de própolis. Disponível em: [www.roberg.com.br/PaginaTrabalhoCientifico06.htm](http://www.roberg.com.br/PaginaTrabalhoCientifico06.htm)
- [19] MONTASSER, I.S; et al. (2000) *J. Pharm. Belg.* **55**: 155-67.
- [20] SCHAFFAZICK R. S. et al. Caracterização e Estudo de Estabilidade de Suspensões de Nanocápsulas e de Nanoesferas Poliméricas Contendo Diclofenaco. *Acta farmacéutica bonaerense* - vol. 21 n° 2 - año 2002
- [21] SIMÕES, C. M. O. et al. (Org.) *Farmacognosia: da planta ao medicamento*. 6. ed. Porto Alegre: UFRGS; Florianópolis: UFSC, 2007.
- [22] SOARES, A. F.; CARVALHO, R.A.; VEIGA, F. Oral administration of peptides and proteins: nanoparticles and cyclodextrins as biocompatible delivery systems. *Nanomedicine*. 2(2):183–202 (2007).
- [23] SOPPIMATH, K.S.; AMINABHAVI, T.M.; KULKARNI, A.R.; RUDZINSKI. W. E (2001) *J. Controlled.Rel.* **70**: 1-20

- [24] SWEETMAN S. (Ed), *Martindale: the complete drug reference*. London: Pharmaceutical Press. Electronic version, Thomson MICROMEDEX, Greenwood Village, Colorado, USA. Disponível em: <<http://www.thomsonhc.com/home/dispatch>> Acesso em: Abril. 2011.
- [25] UNITED STATES PHARMACOPEIAL CONVENTION. *USP NF 2004: the official compendia of standards*. Rockville, MD, USA: United States Pharmacopeial Convention, 2004
- [26] TARVER TONI. Food nanotechnology. *Foodtechnology*. P.22-26, 2006.
- [27] WAGNER, H; BLADT, S. *Plant drug analysis: a thin layer chromatography atlas*. 2.ed. Berlin: Springer, c1996. 384 p.
- [28] WEISS, Valeria. Avaliação tecnológica de suspensões e nebulizados de nanocápsulas e nanoesferas contendo indometacina. Porto Alegre, 2001. 199p. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- [29] WEISS-ANGELI, V.et al. Nanocapsules of Octyl Methoxycinnamate Containing Quercetin Delayed the Photodegradation of Both Components Under. *Journal of Biomedical Nanotechnology*, v. 4, nº 1, March 2008 , pp. 80-89(10).
- [30] ZHIEN D. Studies on extraction and isolation of flavonoids from Ginkgo leaves. *Journal of Food Quality* 22 (1999) 693-700.
- [31] ZHANG, C. X. HU X. L. Novel atoxic method of flavonoid extraction from Ginkgo biloba leaves. *Toxicol.* 71:662-667. 2003.
- [32] Marinova D. et al *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy*, 40, 3, 2005, 255-260.
- [33] Borella J.C. et al *Revista Brasileira de Farmacognosia*,v.12 n. 2, p.63-67,jul-dez. 2002.
- [34] Oliveira, A. *et al* *Caderno de Farmácia*,v 17,n 1,p 33-38, 2001.

## **Obtención y caracterización de un material compuesto plástico-madera, de productos reciclados, por medio del ensayo de tensión**

**J.V. González, A. Barba, E. Flores, M. Santillán, F. Sánchez**  
Facultad de Ingeniería, UNAM

### **RESUMEN**

El presente trabajo muestra el resultado de la experimentación a materiales nuevos (compuestos), en donde la finalidad es mejorar las propiedades mecánicas de estos materiales para así determinar su aplicación dentro de las ramas de la ingeniería.

Es importante hacer mención que la materia prima a utilizar en estos elementos son de productos reciclados para así obtener un aprovechamiento más de los elementos que el ser humano genera para satisfacer sus necesidades diarias.

Para el desarrollo de este trabajo se sigue una metodología que consta de las siguientes partes, las cuales permiten desempeñar bien las actividades para el desarrollo de los ensayos mecánicos.

Obtención de la madera (aserrín)

- 1) Obtención de plástico
- 2) Separación del aserrín
- 3) Combinación de las materias primas
- 4) Proceso de transformación de plásticos a utilizar
- 5) Producción de probetas
- 6) Ensayo de tensión

Es la secuencia que se generó del material compuesto a desarrollar, cuya finalidad radica en encontrar las propiedades óptimas para su aplicación dentro de la ingeniería.

Hasta el momento se han obtenido buenos resultados relacionados directamente con los ensayos mecánicos para el caso en estudio y entre ellos se encuentra el ensayo de tracción que permite establecer parámetros importantes que se conjugan con otros ensayos para la obtención de una composición adecuada y formular las aplicaciones específicas de este material compuesto.

Por último, el mencionar que este proyecto está en desarrollo por lo cual los resultados son parciales hasta esta fecha y que en el transcurso de semanas se lograran mas resultados satisfactorios para continuar analizando y experimentando con dicho material.



## **Utilización de neumáticos fuera de uso con pretratamiento desvulcanizante como refuerzo en materiales compuestos de matriz poliolefinica**

**J. Canavate, P. Casas, M. Jeanbon, F. Nogues, F. Carrillo, X. Colom**  
Departamento Ingeniería Química, UPC, Barcelona, España

### **RESUMEN**

La gestión de los neumáticos al final de su ciclo de vida obliga a buscar soluciones para potenciar la reutilización y el reciclado [1]. La producción de materiales compuestos que incluyen granulados de neumáticos triturados ha sido propuesta como método de valorización este residuo [2]. Los principales problemas de esta aplicación se originan por la falta de compatibilidad entre matriz y refuerzo [3]. El polvo de neumático denominado comercialmente “desvulcanizado”, suministrado por las industrias dedicadas a la producción de polvo de neumático podría potencialmente aumentar las posibilidades de contacto intermolecular matriz-refuerzo favoreciendo de esta forma la compatibilidad.

El tamaño de partícula constituye otro factor importante en las propiedades finales de este tipo de materiales [4]. Las diferencias en tamaño que pueden obtenerse tras el pretratamiento de “desvulcanizado” pueden también influir en las características finales.

En esta comunicación se presentan materiales compuestos obtenidos a partir de polvo de neumático sometido a pretratamiento desvulcanizante. Se comparan los resultados obtenidos con materiales compuestos similares que incluyen granulado de neumático no tratado. Mediante tamizado mecánico, se separan fracciones de diferentes tamaños para dilucidar la incidencia del tamaño de partícula en las propiedades del material. Finalmente, se proponen materiales que incluyen aditivos dispersantes y humectantes que proporcionan características mejoradas.

Los materiales compuestos obtenidos por estos métodos son caracterizados mecánica, térmica y morfológicamente.

### **REFERENCIAS**

- (1) Signus (Memoria 2009). El auténtico valor de los neumáticos usados.
- (2) Oliphant, K. and Baker, W.E. (1993). The Use of Cryogenically Ground Tires as a Filler in Polyolefin Blends, *Polymer Engineering and Science*, 33: 166-174.
- (3) Colom, X., Carrillo, F. and Cañavate, J. (2006). Composites Reinforced with Reused Tyres: Surface Oxidant Treatment to Improve the Interfacial Compatibility, *European Polymer Journal*, 42: 2369-2378.

- (4) Colom, X., Cañavate, J., Carrillo, F. and Suñol J.J. (2009). Effect of the Particle Size and Acid Pretreatments on Compatibility and Properties of Recycled HDPE Plastic Bottles Filled with Ground Tyre Powder, *Journal of Applied Polymer Science*, 112: 1882–1890.

## **Compuestos de PLA/o-MMT: caracterización morfológica y mecánica**

**J.C. Velázquez-Infante, E. Franco-Urquiza, O.O. Santana, A.B. Martínez, M.Ll. Maspoch,**

Centre Català del Plàstic, C/Colón 114, 08222 Terrassa, España

**J. Gamez-Perez,**

Dept. d'Enginyeria de Sistemes Industrials i Disseny, Universitat Jaume I de Castelló,  
12071 Castelló, España

**F. Carrasco**

Departament d'Enginyeria Química, Universitat de Girona, Campus Montilivi, s/n.  
17071 Girona, España

### **RESUMEN**

En este trabajo se investiga la influencia del procesado y del contenido de nanoarcilla en las propiedades mecánicas de láminas obtenidas por extrusión-calandra a partir de un grado comercial de PLA y una nanoarcilla organomodificada. El estudio de la morfología se realizó mediante difracción de rayos-X de grandes ángulos y microscopía electrónica de transmisión, revelando el desarrollo de estructuras intercaladas, aunque también se observaron laminillas exfoliadas y partículas aglomeradas. La caracterización mecánica se realizó mediante ensayos a tracción uniaxial. Así mismo, se aplicó un tratamiento térmico a todas las láminas preparadas que permitió el estudio de los materiales en dos estados diferentes: rejuvenecido y envejecido. El comportamiento mecánico se vio afectado por el procesado sólo cuando el PLA se encuentra en estado envejecido, mientras que el contenido de arcilla únicamente produce algún efecto cuando ésta está presente en un 2.5 % en masa. El tratamiento de rejuvenecimiento provocó una transición frágil-dúctil, que se manifestó en un aumento significativo de la ductilidad.

### **1. INTRODUCCIÓN**

El ácido poliláctico (PLA) es un poliéster lineal termoplástico de origen renovable con un rango de propiedades mecánicas comparables a las del poliestireno atáctico. Su carácter biodegradable, lo posiciona como un excelente candidato para aplicaciones en sectores de gran consumo como el mercado del envase y el embalaje (Lim et al. 2008). No obstante, se requiere optimizar algunas de sus propiedades como las mecánicas, la temperatura de distorsión bajo carga (HDT) y el efecto barrera a los gases.

Una alternativa para mejorar las propiedades mecánicas de los polímeros es reforzarlos con arcillas como montmorillonita modificada (o-MMT) (Fornes et al. 2003; Franco-Urquiza et al. 2010). No obstante, ésta mejora dependerá del grado de exfoliación y dispersión de las laminillas dentro de la matriz polimérica. El método de mezclado en fundido es la vía más adecuada para la producción a escala industrial de compuestos de PLA reforzados con nanoarcillas. Este método se realiza mediante una extrusora de doble husillo debido a su elevada capacidad de mezclado dispersivo y distributivo. No obstante, a menudo se requiere de varios pases de extrusión para alcanzar una

dispersión efectiva de la nanoarcilla, lo que puede conducir a la degradación del PLA (Carrasco et al. 2010; Nascimento et al. 2010).

El presente trabajo consiste en la preparación y caracterización de láminas de compuestos PLA/o-MMT. En particular, se estudia la influencia del procesado y del contenido de nanoarcilla en las propiedades mecánicas del PLA. Así mismo, se aplica un tratamiento térmico a las láminas para su estudio en dos estados diferentes: envejecimiento (sin el tratamiento) y rejuvenecimiento (con el tratamiento).

## 2. MATERIALES Y MÉTODOS

### 2.1 Materiales y procesamiento

Como matriz se utilizó el PLA-2002D de NatureWorks®, con un contenido de isómero L-láctico del 96 % y una temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) cercana a los 60°C (<http://www.natureworksllc.com>). Como refuerzo se utilizó la arcilla Cloisite®30B (CLOISITE 30B) de Southern Clay Products, con un 30 % de modificador orgánico (<http://www.scprod.com>).

Las láminas de los compuestos se prepararon por el método de mezclado en fundido, utilizando una extrusora de doble husillo y requiriendo de tres etapas de procesado: (i) preparación de un masterbatch, (ii) homogeneización del masterbatch y (iii) dilución y obtención de láminas, para lo cual se acopló un cabezal de extrusión de perfil plano de 12 cm de ancho y una separación entre labios de 0.45 mm seguido de un sistema de calandrado. Con este procedimiento se obtuvieron láminas con concentraciones finales de nanoarcilla de un  $0.5 \pm 0.1$  y un  $2.4 \pm 0.1$  % en masa (C96-0.5 y C96-2.5 respectivamente). Adicionalmente se prepararon láminas conteniendo PLA virgen y PLA reprocesado dos veces por extrusión doble husillo, bajo idénticas condiciones y proporciones a las realizadas en los compuestos, con la finalidad de tener en cuenta los posibles efectos de la degradación por el procesado, estos materiales se denominan “blancos” (B96-0.5 y B96-2.5). El perfil de temperaturas de la extrusora fue de 145 °C en la zona de alimentación y 200 °C en la zona de la boquilla, con una velocidad de giro de los husillos de 85 rpm. El calandrado de las láminas se llevó a cabo a una temperatura de los rodillos de 50 °C. Previo a cada etapa de procesado se realizó el secado de los materiales para evitar la posible degradación por hidrólisis de la matriz polimérica. El PLA y el masterbatch se secaron en un deshumidificador Piovani a una temperatura de 80 °C durante 3 h, mientras que la nanoarcilla se secó en un desecador conectado al vacío y colocado en una manta calefactora a 80 °C por espacio de 3h.

Algunas de las láminas preparadas fueron sometidas a un tratamiento térmico (rejuvenecimiento), que consistió en un calentamiento a 60 °C durante 20 minutos seguido de enfriamiento rápido por inmersión en un baño de agua y hielo durante 5 minutos. Para diferenciar a los materiales con tratamiento de rejuvenecimiento de las láminas sin tratamiento (envejecidas), se adiciona la letra “T” a la nomenclatura previamente descrita.

### 2.2 Caracterización morfológica

La caracterización morfológica de los compuestos se realizó por difracción de rayos-X de grandes ángulos (WAXS) utilizando un difractómetro de rayos-X D4 Endeavor, con una radiación  $\text{CuK}_{\alpha}$ , longitud de onda  $\lambda = 0.154$  nm, y operando a un voltaje de 40 kV con una intensidad de 40 mA. Las muestras se radiaron a temperatura ambiente ( $22 \pm 1$  °C) en un intervalo  $2\theta$  desde 2 hasta 20° y una velocidad de barrido de 8 s/paso. Para el cálculo de la distancia interlaminar ( $d_{001}$ ) se aplicó la ley de Bragg.



Esta caracterización se complementó mediante observación de cortes ultramicrotómicos en un microscopio electrónico de transmisión (TEM) Hitachi 800MT operado a un voltaje de 200 kV. Los cortes, de alrededor de 100 nm de espesor, se obtuvieron mediante ultramicrotomía utilizando muestras tomadas de la zona de troquelado de las probetas de tracción.

### 2.3 Caracterización Mecánica

La caracterización mecánica se realizó mediante ensayos a tracción uniaxial, siguiendo la norma ASTM D-638, en una máquina universal de ensayos (Galdabini Sun 2500) equipada con una célula de carga de 5kN y un videoextensómetro Mintron OS-65D. Las probetas, con geometría estándar tipo IV, se troquelaron en la zona situada entre el extremo y el centro de las láminas. Los ensayos se realizaron a temperatura ambiente ( $22 \pm 1$  °C) y a una velocidad de separación de mordazas de 10 mm/min. A partir de la curva esfuerzo vs deformación se determinaron los valores del módulo elástico ( $E$ ), la tensión de cedencia ( $\sigma_y$ ) y la deformación a rotura ( $\varepsilon_b$ ). Los valores que se presentan corresponden al promedio de al menos 5 ensayos válidos.

## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 3.1 Caracterización morfológica

La Figura 1 muestra los espectros de difracción WAXS correspondientes a la *CLOISITE 30B* y los compuestos *C96-0.5* y *C96-2.5*. Asimismo, en la Tabla 1 se presenta la posición del pico de difracción ( $2\theta$ ) y su correspondiente distancia interlamilar.

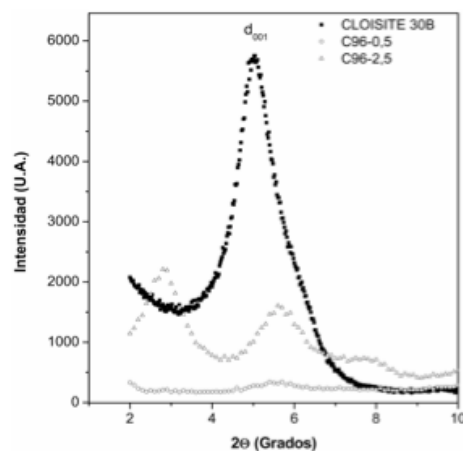


Fig. 1. Difractogramas WAXS correspondientes a la *CLOISITE 30B* y los compuestos *C96-0.5* y *C96-2.5*.

Muestra	$2\theta$ (°)	$d$ (nm)
<i>CLOISITE 30B</i>	5.0	1.76
<i>C96-0.5</i>	2.8	3.15
	5.5	1.58
<i>C96-2.5</i>	2.8	3.15
	5.7	1.60

Tabla 1. Valores  $2\theta$  de los picos de difracción, plano basal y distancia interlamilar del *C96-0.5*, *C96-2.5* y *CLOISITE 30B*.

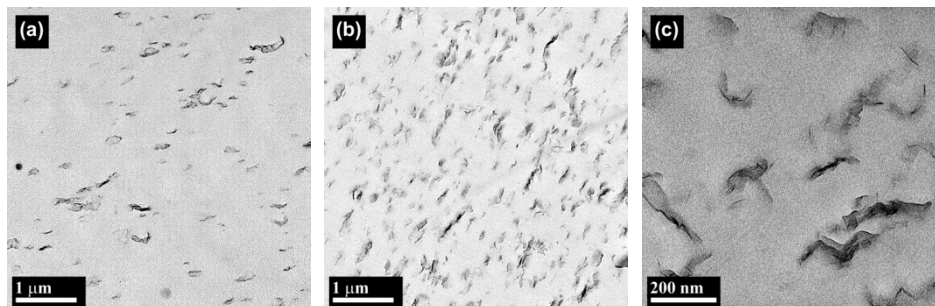
La arcilla *CLOISITE 30B* muestra un pico basal a  $2\theta \sim 5.1^\circ$ , lo que representa una distancia interlamilar de aproximadamente 1.76 nm, que concuerda con la hoja técnica del fabricante. Por su parte, los compuestos presentaron señales distintas. En el caso del compuesto *C96-0.5* no se aprecia claramente el pico basal, lo cual representaría (teóricamente) el desarrollo de estructuras exfoliadas. No obstante, la presencia de una

señal en  $2\theta \sim 5.6^\circ$  estaría indicando la presencia de partículas aglomeradas. Para el compuesto *C96-2.5* se observa un desdoblamiento del pico basal, típico en compuestos que contienen partículas intercaladas y aglomeradas, donde el pico de mayor intensidad, ubicado en  $2\theta \sim 2.8^\circ$ , es característico del plano de referencia (001) y puede emplearse como indicativo de la intercalación de las cadenas del PLA en las galerías del silicato. La segunda señal, presente a  $2\theta \sim 5.7^\circ$ , estaría relacionada con el colapso de la *CLOISITE 30B* debido al apilamiento ordenado de laminillas de nanoarcilla, dando origen a la formación de partículas aglomeradas. Al comparar ambos compuestos, se puede apreciar que el aumento del contenido de arcilla hasta un 2.5 % en masa no parece afectar a la distancia interlaminar.

Para complementar este estudio y poder detectar mayores diferencias entre los dos compuestos se realizaron observaciones por TEM. La Figura 2 muestra las micrografías TEM obtenidas a partir de los compuestos *C96-0.5* y *C96-2.5* a bajos (Figuras 2a y 2b) y a altos aumentos (Figura 2c). Es posible observar una distribución homogénea de las partículas de arcilla en ambos compuestos, con una cierta orientación preferencial inducida durante el procesado. A mayores aumentos (*C96-2.5* en la Figura 2c) se puede observar la presencia de láminas exfoliadas junto con partículas aglomeradas, confirmando el análisis hecho a través de los difractogramas WAXS y en correspondencia con trabajos previos (Pluta et al. 2006; Nascimento et al. 2011).

### 3.2 Caracterización Mecánica

En la Tabla 2 se presentan los valores encontrados del módulo de Young, la tensión de cedencia y la deformación a rotura obtenidos para todos los materiales estudiados.



**Fig. 2. Micrografías TEM: a) *C96-0.5*, b) *C96-2.5* y c) detalle de *C96-2.5***

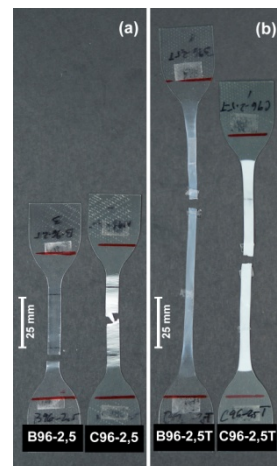
La influencia del procesado en el PLA se evaluó mediante la comparación entre los blancos, observando que tanto  $E$  como  $\sigma_y$  y  $\varepsilon_b$  disminuyen al aumentar el contenido de material reprocesado. Esta disminución en las propiedades mecánicas puede estar relacionada con una mayor degradación asociada con el mayor contenido de material reprocesado (Nacimiento et al. 2010).

El efecto de la nanoarcilla en las propiedades mecánicas del PLA se estimó a partir de la comparación de cada compuesto con su respectivo blanco (*C96-0.5* con *B96-0.5* y *C96-2.5* con *B96-2.5*). De acuerdo con los datos mostrados en la Tabla 2, la adición de 0.5 % de nanoarcilla no modifica el comportamiento mecánico de los compuestos no tratados

térmicamente. Por otro lado,  $E$  y  $\sigma_y$  varían significativamente con un 2.5 % de nanoarcilla. El incremento del módulo puede estar relacionado con el incremento de la fracción rígida del compuesto, correspondiente a las laminillas de nanoarcilla. Por otra parte, las laminillas constituyen puntos de anclaje que impiden el deslizamiento de las cadenas, resultando en una  $\sigma_y$  mayor. Con respecto a la deformación a rotura,  $\varepsilon_b$ , la adición de nanoarcilla no produjo una variación significativa en ninguna de las dos concentraciones, no obstante hay que tener en cuenta la variabilidad de esta medida.

El efecto del tratamiento de rejuvenecimiento se evaluó a partir de la comparación de las propiedades mecánicas de cada material en los dos estados estudiados: relajado y envejecido. Los datos mostrados en la Tabla 2 revelan que los materiales no tratados son más rígidos, tienen mayor resistencia y menor ductilidad. El análisis de las probetas post-mortem (Figura 3a y 3b) también arrojó diferencias entre las muestras en cuanto al mecanismo de fallo. Los materiales no tratados (Figura 3a) experimentaron una cedencia sin formación de cuello y con presencia de crazes, mientras que los rejuvenecidos (Figura 3b) experimentaron un comportamiento notoriamente dúctil con cedencia por cizalladura y formación de cuello localizado.

Materiales	$E$ (GPa)	$\sigma_y$ (MPa)	$\varepsilon_b$ (%)
<b>B96-0.5</b>	3.8±0.1	74±1	22±3
<b>B96-0.5T</b>	3.4±0.1	65±2	385±8
<b>B96-2.5</b>	3.7±0.1	68±1	15±1
<b>B96-2.5T</b>	3.4±0.1	65±1	411±38
<b>C96-0.5</b>	3.9±0.1	74±1	14±3
<b>C96-0.5T</b>	3.6±0.1	65±1	386±16
<b>C96-2.5</b>	4.2±0.1	74±1	22±1
<b>C96-2.5T</b>	4.0±0.2	68±1	308±28



**Fig. 3. Probetas de tracción postmortem: (a) sin tratamiento y (b) con tratamiento térmico.**

**Tabla 2. Propiedades mecánicas de los materiales preparados**

Estas observaciones concuerdan con el hecho que el tratamiento de rejuvenecimiento provoca un aumento del volumen libre de las cadenas poliméricas, posibilitando una mayor movilidad de los segmentos de cadena, lo que permite una mayor deformación local con menor aportación de energía para alcanzar la cedencia del material (menor  $\sigma_y$ ) (Gamez-Perez et al. 2010; Gamez-Perez et al. 2011).

#### 4. CONCLUSIONES

Se han preparado y caracterizado láminas obtenidas a partir de compuestos de PLA/o-MMT mediante un proceso de extrusión doble husillo seguido de calandrado. El estudio

de la morfología mediante WAXS y TEM reveló que los compuestos estudiados tienen una estructura mayoritariamente intercalada, aunque también se observaron laminillas exfoliadas y partículas aglomeradas. El efecto del procesado en el comportamiento mecánico del PLA sólo es apreciable en las láminas envejecidas (no tratadas térmicamente), y promueve la disminución de las propiedades mecánicas por efecto de la degradación del material reporesado. La nanoarcilla sólo produce cambios significativos en el comportamiento mecánico del PLA cuando su concentración es de un 2.5 % en masa, observando un aumento de la rigidez y la resistencia del PLA al incrementar el contenido de *CLOISITE 30B*. La aplicación del tratamiento de rejuvenecimiento, producto del borrado del estado de envejecimiento físico, produce una transición frágil-dúctil en los compuestos. Actualmente se está trabajando en el estudio del comportamiento mecánico de láminas de PLA sometidas a diferentes condiciones de temperaturas y velocidades de deformación. Así mismo, se prevé el desarrollo ensayos donde se simula el proceso de termoconformado de estas láminas.

### AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer al Ministerio de Educación y Ciencia la financiación de los proyectos MAT 2010-19721-C02-01. J. C. Velázquez-Infante agradece a la Agencia Española de Cooperación Internacional para el Desarrollo (AECID) la concesión de una beca predoctoral.

### REFERENCIAS

- CARRASCO, F., PAGÈS P., GÁMEZ-PÉREZ, J., SANTANA, O. O. Y MASPOCH, M. L. (2010). "Processing of poly(lactic acid): Characterization of chemical structure, thermal stability and mechanical properties." *Polymer Degradation and Stability* 95(2): 116.
- FORNES, T. D. Y PAUL, D. R. (2003). "Modeling properties of nylon 6/clay nanocomposites using composite theories." *Polymer* 44(17): 4993-5013.
- FRANCO-URQUIZA, E., GAMEZ-PEREZ, J., SANCHEZ-SOTO, M., SANTANA, O. O. Y MASPOCH, M. L. (2010). "The effect of organo-modifier on the structure and properties of EVOH/o-MMT composites." *Polym Inter* 59(6): 778-786.
- GAMEZ-PEREZ, J., NASCIMENTO, L., BOU, J.J., FRANCO-URQUIZA, E., SANTANA, O. O., CARRASCO, F. Y MASPOCH, M.L. (2011). "Influence of Crystallinity on the Fracture Toughness of Poly(lactic acid)/Montmorillonite Nanocomposites Prepared by Twin-Screw Extrusion." *J App Polym Sci* 120(2): 896-905.
- GAMEZ-PEREZ, J., VELAZQUEZ-INFANTE, J. FRANCO-URQUIZA, E., VELASCO, J. I. Y MASPOCH, M. L. (2010). "Comportamiento a fractura de dos grados comerciales de pla: influencia de la estructura cristalina." *Anales de Mecánica de la Fractura* 2: 647.
- GÁMEZ-PÉREZ, J., VELAZQUEZ-INFANTE, J. C., FRANCO-URQUIZA, E., PAGES, P., CARRASCO, F., SANTANA, O.O. Y MASPOCH, M. L. (2011). "Fracture behavior of quenched poly(lactic acid)." *Express Polymer Letters* 5(1): 82-91.  
<http://www.natureworksllc.com/>  
<http://www.scprod.com>
- LIM, L. T., AURAS, R., Y RUBINO, M. (2008). "Processing technologies for poly(lactic acid)." *Prog Polym Sci* 33(8): 820-852.
- NASCIMENTO, L., GAMEZ-PEREZ, J., SANTANA, O. O., VELASCO, J. I., FRANCO-URQUIZA, E. Y MASPOCH, M. L. (2010). "Effect of the Recycling and Annealing on the Mechanical and Fracture Properties of Poly(Lactic Acid)." *Journal Of Polymers And The Environment* 18(4): 654-660.
- PLUTA, M., PAUL, M. A., ALEXANDRE, M. Y DUBOIS, P. (2006). "Plasticized polylactide/clay nanocomposites. I. The role of filler content and its surface organo-modification on the physico-chemical properties." *J Polym Sci Part B-Polym Phys* 44(2): 299-311.

## **Efecto de la funcionalización de CNTs en la resistencia interlaminar de los materiales multiescalares de fibra de carbono fabricados por VARIM**

**M. Campo, A. Jiménez-Suárez, M. Sánchez, A. Ureña**

Departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales, Escuela Superior de Ciencias Experimentales y Tecnología, Universidad Rey Juan Carlos, 28933 Móstoles, Madrid, España

### **RESUMEN**

El objetivo principal de este trabajo es el estudio de la resistencia interlaminar en las diferentes zonas de los materiales multiescalares de fibra de carbono con matriz epoxi con nanotubos de carbono (MWCNT). Los materiales compuestos multiescalares han sido fabricados por *Vacuum Assisted Resin Infusion Moulding* (VARIM) con distintos porcentajes (0,1-0,5 % en peso) de MWCNT sin funcionalizar y funcionalizados. Se han utilizado dos tipos de configuraciones de VARIM dependiendo del contenido de nanotubos para obtener una distribución homogénea por todo el panel. Los paneles fabricados se han caracterizado mecánicamente mediante ensayos de resistencia interlaminar ILSS (*Interlaminar Shear Stress*). Los resultados han demostrado que la incorporación de los nanotubos de carbono a la matriz produce un incremento de la resistencia. A pesar de ello, se han observado diferentes valores en función de la zona del panel analizada debido a la diferente dispersión del nanotubo en el panel. Por otro lado, los materiales fabricados con nanotubos de carbono funcionalizados con el grupo amina son los que presentan una mayor resistencia interlaminar debido a la mayor interacción de estos nanotubos con la resina epoxi.

### **1. INTRODUCCIÓN**

Los materiales compuestos de matriz polimérica son ampliamente usados en multitud de aplicaciones en diferentes industrias. La incorporación de nanotubos de carbono a estos materiales compuestos poliméricos, pueden mejorar las propiedades de estos materiales dando lugar a importantes mejoras en la eficiencia energética y medioambiental en su aplicación en diferentes sectores. Así, la incorporación de nanotubos de carbono a estos materiales para obtener materiales compuestos multiescalares proporciona una mejora en las propiedades al material, como son el incremento simultáneo de la resistencia y rigidez o nuevas propiedades como la capacidad de obtener materiales conductores eléctricos y térmicos (Gojny et al 2005). Aunque, el principal objetivo de estos materiales multiescalares es mejorar las propiedades que dependen de la matriz polimérica, como serían las propiedades interlaminares. Por esta razón en la fabricación de estos materiales es muy importante la incorporación homogénea del nanorrefuerzo en la matriz. El nanorrefuerzo tiende a aglomerarse durante su dispersión en la matriz y además también se puede producir un incremento de la viscosidad en magnitudes significativas que dificulte su infiltración en el tejido. La dispersión previa de los

nanorrefuerzos en la matriz se ha realizado mediante diferentes metodologías tanto químicas (Prolongo et al 2008) como mecánicas y los materiales multiescalares también se han fabricado por distintos métodos como el moldeo manual (*Hand Lay Up*), la infusión de resina asistida por vacío (*VARIM*) o moldeo por transferencia de resina (*RTM*).

## 2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

### 2.1 Materiales

La matriz polimérica utilizada ha sido una resina epoxi con el nombre comercial de *Araldite LY 556* y como endurecedor una amina aromática líquida registrada como *Araldite XB 3473* suministrados por la empresa *Huntsman Advanced Materials*. Este sistema epoxi bi-componente de curado en caliente posee unas características recomendadas para su utilización en el procesamiento mediante técnicas de moldeo líquido, como la técnica *VARIM*.

El nanorrefuerzo empleado han sido nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT) sin funcionalizar y funcionalizados superficialmente con  $\text{NH}_2$  suministrados por *NANOCYL S.A.*

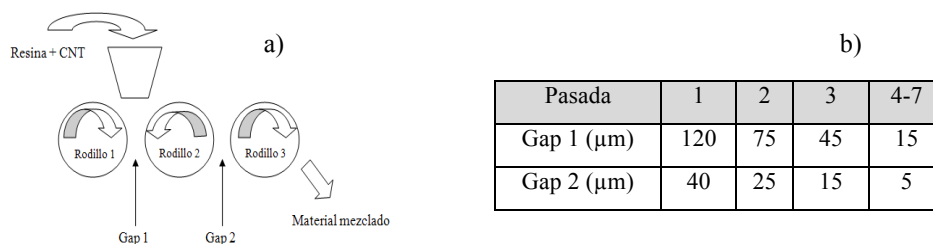
El tejido de fibra de carbono utilizado es un tejido 5X2 *satin* de fibra de carbono de modulo elástico estándar con una densidad de  $280 \text{ g/m}^2$  y con la denominación *AS4-GP-3K* que ha sido suministrado por la empresa *HEXCEL*.

### 2.2. Fabricación de los paneles por VARIM

Para la fabricación de los paneles de material multiescalar por *VARIM* se han seguido las 3 etapas principales que se describen a continuación:

#### 1. Dispersión mecánica de los nanotubos en la matriz epoxi

La dispersión de los distintos porcentajes de nanotubos de carbono en la matriz epoxi se ha realizado mecánicamente utilizando una calandra modelo *Exakt 80E* donde la dispersión se realiza al pasar la mezcla entre tres rodillos (figura 1a). La metodología de calandrado utilizada se muestra en la Figura 1b y han sido optimizadas en investigaciones previas por Jiménez-Suárez et al. 2009. Esta metodología consiste en una serie de 7 pasadas de la mezcla CNT/Epoxi a través de la calandra, modificando en cada pasada la separación entre los pares de rodillos, para conseguir una mezcla final homogénea.



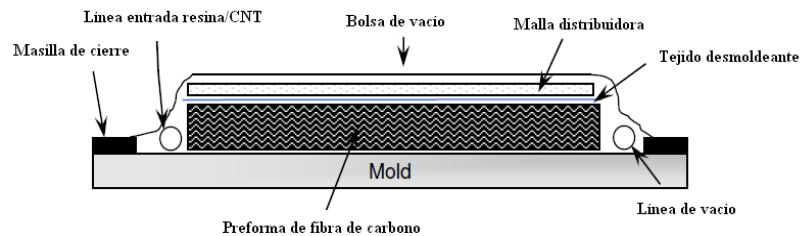
**Fig. 1. a) Esquema de la calandra y b) tabla de condiciones de calandrado.**

#### 2 - Impregnación de la mezcla resina-nanotubo en el tejido de carbono

La impregnación de las mezclas en el tejido de fibra de carbono para la obtención de los paneles de material multiescalar se ha realizado por *Vacuum Assisted Resin Infusion*

*Moulding* (VARIM). En esta metodología la resina líquida atraviesa el tejido de fibra de carbono ayudada por las fuerzas de succión provocadas por el vacío previamente realizado sobre el tejido. La preforma empleada en este trabajo consiste en 8 capas de tejido de fibra de carbono de dimensiones de 230 x 300 mm apiladas una sobre otra. El montaje utilizado para el VARIM se esquematiza en la figura 2.

Para la fabricación de materiales compuestos multiescalares mediante VARIM es necesaria la utilización de una resina de baja viscosidad para facilitar la infusión y una buena impregnación del refuerzo. Por esta razón, en investigaciones previas se realizó un estudio de la viscosidad en función de la temperatura para los distintos porcentajes de nanotubos. A partir de los resultados de estos estudios se ha concluido que para porcentajes en peso del 0,1%, la infusión se puede realizar a 24 °C mientras que para porcentajes superiores (0,2%, 0,3% y 0,5%) se ha realizado a 60 °C.



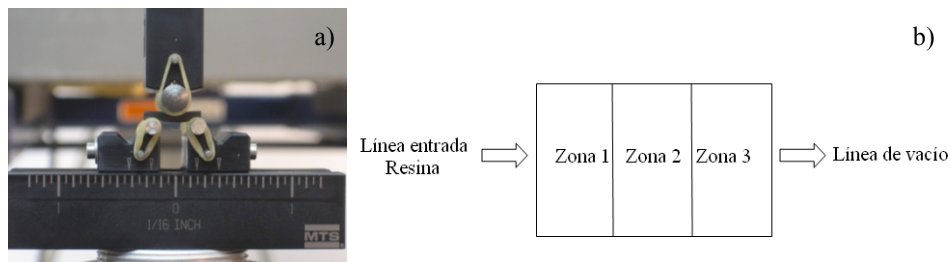
**Fig. 2. Esquema del montaje utilizado para el procesado por VARIM.**

### 3.-Curado

Una vez finalizada la etapa de infusión o impregnación del tejido los paneles se han curado a 140 °C durante 8 horas.

### 2.2. Ensayos de Resistencia Interlaminar

Los ensayos se han realizado según la norma *ASTM D2344/D2344M-0*. Se ha utilizado una máquina de ensayos universal con una célula de carga de 5 kN utilizando un útil con tres apoyos con los rodillos de los apoyos inferiores de 6 mm diámetro y el rodillo superior de 3 mm (Figura 3a).



**Fig. 3. a) Configuración del ensayo de *short-beam* y b) Esquema de la situación de las distintas zonas para las probetas.**

Para estudiar el efecto de filtrado, es decir la distribución del nanotubo en el panel durante la infusión, se cortaron probetas en 3 zonas diferentes (Figura 3b). La zona 1:

cercana a la línea de entrada de resina, la zona 2: correspondiente a la zona intermedia del laminado y la zona 3: cercana a la línea de vacío. Las probetas utilizadas tenían las dimensiones aproximadas de 13 x 4,5 mm, y espesor variable entre 1,9 y 2,5 mm, según el material. La distancia entre apoyos o luz así como la velocidad de ensayo se ajustó según la norma para cada uno de los ensayos realizados siendo la luz 8,82 mm y la velocidad 1 mm/min.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.1. Procesado por VARIM

Para el proceso de infusión de las mezclas por VARIM se utilizaron dos configuraciones diferentes dependiendo del porcentaje de nanotubos. Una configuración I que es en sentido longitudinal al tejido que ha sido utilizada para todos los contenidos de MWCNT tanto funcionalizados como sin funcionalizar. En la tabla 1 se resumen los principales resultados obtenidos durante la infusión de todos los materiales fabricados con esta configuración I. Esta configuración es adecuada para porcentajes de hasta el 0,5 % y para bajos porcentajes la infusión se realizó en tiempos cortos (< 7 min.) (Figura 4a).

Sin embargo, para contenidos de 0,5% o superiores debido a la mayor viscosidad de la mezcla, el tiempo de infusión es muy largo y la mezcla no alcanza impregnar el extremo opuesto del panel. Para este contenido se ha utilizado la configuración II donde la infusión se realizó transversalmente, utilizando un flujo transversal al ancho del panel, y donde se colocaron dos líneas de infusión de resina, en lugar de una empleada en la configuración longitudinal, para facilitar la impregnación completa de los tejidos (figura 4b).

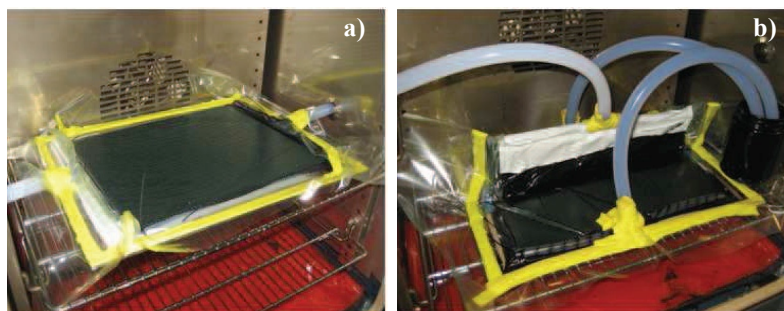


Fig. 4. Configuración I (a) y II (b) utilizadas durante el procesado por VARIM.

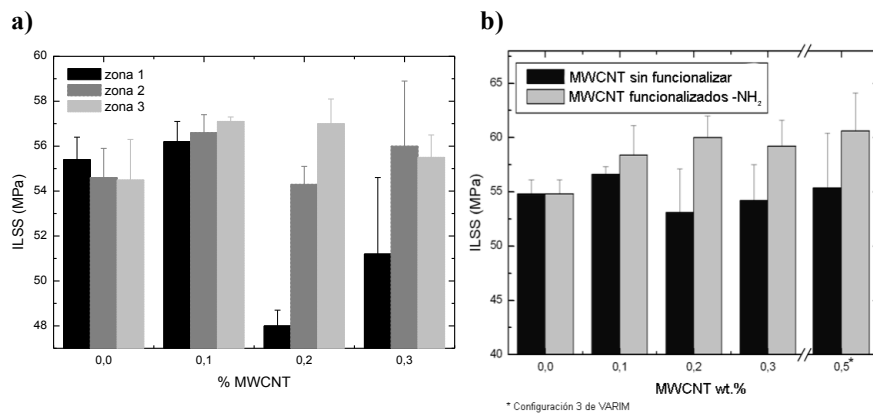


Tipo y contenido en peso de MWCNT	Longitud infiltrada (cm)	Observaciones
Resina epoxi	30	Buena infiltración
0,1-0,2-0,3 MWCNT	30	Buena infiltración
0.5 MWCNT	10	La mezcla infiltrada no llega al extremo opuesto del panel
0,1-0,2-0,3 MWCNT-NH <sub>2</sub>	30	Buena infiltración
0.5 MWCNT-NH <sub>2</sub>	20	La mezcla infiltrada no llega al extremo opuesto del panel

**Tabla 1. Características de los procesos de infiltración con matrices nanoreforzadas con MWCNT por VARIM mediante el empleo de la configuración II.**

### 3.2. Resistencia interlaminar

En la figura 5a se muestran los valores de la resistencia para las distintas zonas de los paneles con los distintos porcentajes. Se observa que para porcentajes de 0,1 % en peso los valores en las tres zonas son muy similares como en el caso del material con la resina sin nanoreforzar aunque ligeramente superiores. Con este bajo porcentaje de nanotubos la viscosidad de la mezcla casi no varía y la infusión es homogénea por todo el panel. El aumento se debe a la presencia de los nanotubos en la matriz.



**Fig. 5. Resistencia interlaminar de los materiales compuestos multiescales con MWCNT fabricados por VARIM: a) en las distintas zonas del panel y b) valores medios.**

Para mayores porcentajes la viscosidad de mezcla es mayor y su infusión en el tejido no es tan homogénea por lo que los valores de resistencia en las distintas zonas son muy diferentes. Resultado que podría indicar que para estos porcentajes no tenemos la misma distribución de nanotubos en las distintas zonas. El tejido actúa **como un filtro**, quedándose los aglomerados de CNTs al principio de la infusión y por esta razón las propiedades disminuyen en la zona 1 que es la que se encuentra más próxima a la línea

de entrada de resina. Mientras que las probetas pertenecientes a la zona 3 de los laminados fabricados obtienen mejores propiedades mecánicas debido a que los nanotubos están mejor dispersos. A pesar de estos resultados en los valores medios para los distintos materiales (figura 5b). Se observa un incremento en la resistencia con el porcentaje de nanotubos. Siendo este incremento mayor para los nanotubos de carbono funcionalizados debido a la mayor interacción de los nanotubos con la matriz epoxi.

#### 4. CONCLUSIONES

- En el procesado de los materiales por VARIM, para porcentajes inferiores al 0,5 % se puede utilizar la configuración I donde la infusión es longitudinal a la fibra mientras que para porcentajes superiores es necesaria una configuración II con la infusión en forma transversal.
- La resistencia interlaminar varía en las distintas zonas de los paneles de material debido a que los aglomerados quedan atrapados al inicio de la infusión de la preforma de fibra de carbono debido a su efecto “colador” y a la parte final del panel (zona 3) sólo llegan los CNTs dispersados individualmente.
- El mayor incremento en la resistencia interlaminar se ha obtenido en los materiales con los nanotubos funcionalizados debido a su mejor interacción con la matriz.

#### AGRADECIMIENTOS

Los autores muestran su agradecimiento al Ministerio de Educación y Ciencia [Project MAT2010-20724-C02-01] y la Comunidad de Madrid [Project S2009/MAT-1585].

#### REFERENCIAS

- GOJNYA, F.H. WICHMANN, M.H.G. FIEDLER, B. BAUHOFFER, W. SCHULTE, K. (2005) Influence of nano-modification on the mechanical and electrical properties of conventional fibre-reinforced composites. *Composites: Part A* 36, pp. 1525–1535.
- JIMÉNEZ-SUÁREZ, A. CAMPO, M. SÁNCHEZ, M. ROMÓN, C. UREÑA, A. (2009). Dispersion mecánica en la fabricación de nanocomposites para su uso como matrices en materiales multiescalares en *Proceedings of Science and Technology of Composite Materials 09 – COMATCOMP09*, pp. 339-343
- PROLONGO, S.G. BURÓN M. GUDE, M.R. CHAOS-MORÁN, R. CAMPO, M. UREÑA, A. (2008). Effects of dispersion techniques of carbon nanofibers on the thermo-physical properties of epoxy nanocomposites. *Compos Sci. and Tech.* 68, pp. 2722-2730.
- SÁNCHEZ, M. RAMS, J. CAMPO, M. JIMÉNEZ-SUÁREZ, A. UREÑA, A. (2011). Characterization of carbon nanofiber/epoxy nanocomposites by the nanoindentation technique. *Compos Part B-Eng.*, 42, pp. 638-644

## **Preparación y caracterización termo-mecánica de espumas de polipropileno reciclado reforzado con fibras celulósicas**

**M. Antunes,**

Centre Català del Plàstic, Universitat Politècnica de Catalunya, España.

**M. Ardanuy,**

Departament d'Enginyeria Tèxtil i Paperera, Universitat Politècnica de Catalunya, España.

**A.B. Martínez, J.I. Velasco**

Centre Català del Plàstic, Universitat Politècnica de Catalunya, España

### **RESUMEN**

En este trabajo se presenta la preparación y caracterización estructural y de las propiedades termo-mecánicas de nuevas espumas a base de compuestos de polipropileno reciclado reforzado con fibras celulósicas procedentes de residuos de paja de cebada. Estos compuestos, inicialmente preparados por mezclado en fundido del polímero con diferentes porcentajes de fibras celulósicas (10-25% en peso), fueron espumados utilizando un proceso de espumación física por disolución de CO<sub>2</sub> a elevada presión. Con el objetivo de mejorar la eficacia del refuerzo, se realizó un proceso de modificación química en las fibras previo a su incorporación en el polipropileno por mezclado en fundido. Se analizó el efecto del tratamiento y de la concentración de las fibras en la microestructura, morfología y estructura celular de las espumas empleando microscopia electrónica de barrido (SEM), mientras que las propiedades termo-mecánicas fueron determinadas mediante análisis térmico-mecánico-dinámico (DMTA). Los resultados indican que el tratamiento aplicado a las fibras conduce a espumas con una estructura microcelular, comparativamente a una estructura celular de mayor tamaño de celda obtenida para las espumas con la fibra no tratada. En todos los casos se observó una buena dispersión y recubrimiento de las fibras por parte del polímero, indicando buena compatibilidad entre ambos componentes. En lo relativo a las propiedades termo-mecánicas, el módulo elástico específico aumentó considerablemente por la rigidez de las fibras, sobre todo para concentraciones superiores al 20%, resultado de la combinación de una estructura celular más fina y homogénea y del efecto de refuerzo micromecánico por parte de las fibras celulósicas.

### **1. INTRODUCCIÓN**

En los últimos años se ha constatado un interés creciente en el desarrollo de materiales plásticos más sostenibles y ecológicos. En este sentido, se están contemplando las fibras vegetales como alternativa a otros refuerzos fibrosos más comúnmente empleados en los materiales compuestos de matriz polimérica, tales como la fibra de vidrio. Algunas de las principales características de estas fibras incluyen una fácil disponibilidad, reducido coste, buenas propiedades de aislamiento térmico y acústico, elevada resistencia y alto módulo elástico, entre otras (Satyanarayana et al. 2009).

Entre las posibles fuentes de fibras celulósicas, los residuos agrícolas como las pajas de trigo o cebada constituyen una interesante alternativa debido a su bajo coste y su carácter renovable (Alemdar & Sain, 2008). Comparadas con las fibras procedentes de la madera, las pajas tienen un menor contenido en celulosa y lignina, y un mayor porcentaje de hemicelulosas y sílice (García-Hortal, 2007).

Por otra parte, uno de los principales retos de los materiales compuestos consiste en extender su rango de posibles aplicaciones por reducción de su densidad, por ejemplo empleando procesos de espumación química o física, permitiendo el desarrollo de componentes ligeros para sectores como la automoción o la construcción (Klempner et al. 2004). Una posible estrategia que permite contrarrestar la pérdida en propiedades mecánicas inherente al proceso de espumación consiste en combinar dicha espumación con la incorporación de refuerzos mecánicos. Asimismo, dependiendo de las propiedades físicas del refuerzo y de su efecto en la estructura celular de la espuma durante el proceso de espumación, se pueden introducir características únicas en la espuma, como mejoras en las propiedades de transporte y/o acústicas (Antunes et al. 2010; Antunes et al. 2011; Lee et al. 2005).

Entre la escasa literatura disponible sobre espumas poliméricas reforzadas con fibras celulósicas (Holt et al. 2010), se ha observado que la incorporación de concentraciones crecientes de fibras reduce el tamaño celular por un efecto de nucleación heterogénea, contribuyendo a la formación de espumas con estructuras celulares más isotrópicas de mayor densidad celular, conduciendo a mejoras significativas en la absorción de energía a compresión.

En el presente trabajo se desarrollan nuevos compuestos espumados a base de polipropileno reciclado reforzado con fibras celulósicas procedentes de paja de cebada.

## 2. MATERIALES Y PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES

### 2.1 Materiales

Como matriz se utilizó un polipropileno específicamente formulado para aplicaciones de espumación (en adelante, PP<sub>i</sub>), preparado por mezclado en fundido en una extrusora de doble husillo (*Collin Knetter 25X36D*, L/D = 36) de 50 phr de un grado de PP de alta resistencia en fundido (PP-HMS) de nombre comercial *Daploy WB130HMS (Borealis)*, con 50 phr de un PP reciclado y 1.0 phr de talco. Después del mezclado en la extrusora, el extruido fue enfriado en una bañera de agua, granceado y secado.

Las fibras celulósicas fueron obtenidas a partir de paja de cebada procedente de fuentes locales (Terrassa, España).

### 2.2 Tratamiento y caracterización de las fibras

Con el objetivo de obtener fibras con un alto porcentaje en  $\alpha$ -celulosa, se llevó a cabo un tratamiento químico sobre la paja de cebada previamente cortada y secada. Dicho tratamiento fue llevado a cabo en dos pasos: en primer lugar las pajas fueron tratadas en un digestor de pastas a 165 °C durante 2h. En un segundo paso, se trataron las fibras hidrolizadas en una disolución de NaOH a 160 °C durante 3h en el mismo digestor. Las fibras obtenidas (PATF) fueron lavadas, filtradas, secadas y molidas mecánicamente. La composición en  $\alpha$ -celulosa de las fibras fue analizada siguiendo la norma TAPPI T203 om-93. El contenido en lignina se calculó a partir del número Kappa determinado por la

norma TAPPI 236 cm-85. La longitud y anchura de las fibras fue determinada en un analizador Kajaani FS300 siguiendo la norma ISO 16065-1, mientras que su morfología fue caracterizada usando un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-5610.

### 2.3 Preparación y caracterización de los compuestos

El polipropileno (PP<sub>r</sub>) fue mezclado tanto con las fibras tratadas químicamente como con la paja cortada directamente de la cebada utilizando un mezclador estático *Brabender Plasti-Corder*. La temperatura y velocidad del husillo fueron respectivamente de 180 °C y 60 rpm y el tiempo de mezclado de 4 min. Los compuestos obtenidos fueron moldeados por compresión en placas cuadradas con un espesor de 2 mm a una temperatura de 180 °C aplicando una presión de 35 bar en una prensa de platos calientes IQAP-LAP PL-15. De las placas se mecanizaron precursores sólidos circulares para ser espumados. Se prepararon tres compuestos con una concentración nominal de fibras tratadas (PATF) de 10, 20 y 25% en peso: PP10PATF, PP20PATF y PP25PATF, respectivamente, y un cuarto compuesto con una concentración nominal de paja sin tratar (UTF) del 20% en peso (PP20UTF). Los precursores sólidos fueron espumados por un proceso de espumación física por disolución de CO<sub>2</sub> a alta presión en autoclave. Las probetas para caracterización termo-mecánica fueron mecanizadas directamente a partir de las espumas obtenidas.

La densidad de los sólidos y de las espumas fue determinada según la norma ISO-845. La estructura celular fue analizada a partir de micrografías obtenidas por SEM. El tamaño medio de celda ( $\phi$ ) y la densidad celular ( $N_f$ ) fueron determinados utilizando el método desarrollado por Sims y Khunniteekool (1994). Las propiedades termo-mecánicas fueron analizadas con un equipo de análisis térmico-mecánico-dinámico (TA Instruments DMA Q800) calibrado siguiendo el procedimiento estándar en la configuración de barra empotrada simple. Los experimentos se realizaron de -20 a 150 °C a 2 °C/min y 1 Hz de frecuencia controlando la deformación aplicada al 0.02%.

## 3. RESULTADOS

### 3.1 Propiedades físico-químicas y morfología de las fibras

El contenido en  $\alpha$ -celulosa de las fibras se incrementó significativamente por el tratamiento químico, pasando de ser de alrededor de 35-40% en la cebada a 96.7% en las fibras tratadas (PATF). Además, el contenido en lignina disminuyó hasta el 1.5%. Respecto a la morfología de las fibras tratadas, se encontró una longitud y anchura medias de 0.40 mm y 15  $\mu$ m respectivamente, correspondiendo a una relación de aspecto de 30:1. En la Figura 1 se puede apreciar la morfología de las fibras tratadas.

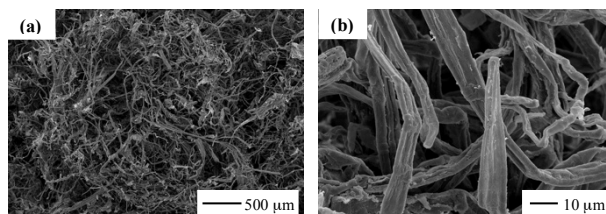


Fig. 1. Micrografías obtenidas por SEM de las fibras tratadas (a) 50× y (b) 1000×.

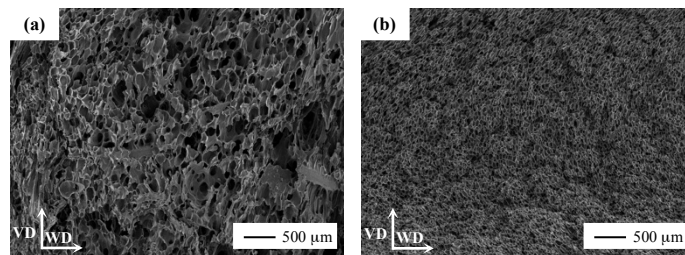
### 3.2 Estructura celular y propiedades termo-mecánicas de las espumas

Los valores de densidad relativa, definida como el cociente entre la densidad de la espuma y la densidad del sólido ( $\rho_f/\rho_s$ ), así como los principales parámetros de caracterización estructural, en particular el tamaño medio de celda en las dos direcciones de espumación ( $\phi_{VD}$  y  $\phi_{WD}$ ), la relación de aspecto celular,  $AR$  ( $AR = \phi_{VD}/\phi_{WD}$ ) y la densidad celular ( $N_f$ ), aparecen recopilados en la Tabla 1. En la Figura 2 se muestran micrografías representativas de los compuestos espumados con la paja sin tratar y con las fibras tratadas.

Muestra	Densidad relativa	$\phi_{VD}$ ( $\mu m$ )	$\phi_{WD}$ ( $\mu m$ )	$AR$	$N_f$ (celdas/cm <sup>3</sup> )
PP <sub>r</sub>	0.43	96 ± 8	68 ± 3	1.4	7.3 × 10 <sup>6</sup>
PP20UTF	0.16	175 ± 14	113 ± 43	1.6	2.7 × 10 <sup>6</sup>
PP10PATF	0.30	83 ± 3	99 ± 3	0.8	1.2 × 10 <sup>7</sup>
	0.28	87 ± 16	75 ± 2	1.1	1.3 × 10 <sup>7</sup>
PP20PATF	0.43	99 ± 14	137 ± 1	0.7	1.2 × 10 <sup>7</sup>
	0.29	119 ± 6	108 ± 5	1.1	6.9 × 10 <sup>6</sup>
PP25PATF	0.55	107 ± 5	144 ± 7	0.7	8.5 × 10 <sup>6</sup>

**Tabla 1. Resultados de la caracterización celular de las espumas.**

Aunque todos los compuestos espumados presentan tamaños de celda comparables (de 90 a 175  $\mu m$ ), existen diferencias considerables dependiendo de la cantidad (entre el 10 y el 25% en peso) y del tipo de fibra incorporada (tratada o sin tratar) en lo que toca al tamaño y relación de aspecto de las celdas, así como al tipo de estructura celular final (estructura de celda cerrada o de celda abierta). Tomando como referencia el PP sin fibras (PP<sub>r</sub>), la incorporación de las fibras no tratadas resulta en el mayor incremento del tamaño de celda. Además, estas fibras sin tratar promueven la formación de una estructura celular anisotrópica marcadamente de celda abierta. Por su parte, la incorporación de las fibras tratadas y posterior espumación de los compuestos conduce a espumas con tamaños considerablemente menores y relaciones de aspecto cercanas a 1 (estructuras celulares isotrópicas). Esto demuestra la importancia del tratamiento químico previo de las fibras de cara a obtener compuestos celulares con una estructura celular más fina y homogénea.



**Fig. 2. Micrografías obtenidas por SEM de (a) PP20UTF y (b) PP-10PATF.**

Si se analiza la estructura celular de los compuestos reforzados con las fibras tratadas, lo primero que se observa es una estructura microcelular isotrópica de celda cerrada para las espumas con el 10% en peso de PATF, siendo las espumas con menores tamaños de

celda y mayor densidad celular. Cuando se incrementa la concentración de las fibras hasta el 20% en peso, se obtienen espumas con una mayor densidad relativa y estructuras celulares similares a las del 10% en peso, aunque con tamaños de celda ligeramente superiores y estructuras celulares parcialmente de celda abierta. Este comportamiento se observa más claramente en la espuma con 25% en peso de PATF, ya que presenta una estructura celular de celda abierta incluso para densidades relativas altas, indicando que la incorporación de grandes cantidades de fibra incluso tratada promueve la apertura de las celdas durante la etapa de expansión de la espuma.

En la Tabla 2 se muestran los resultados del análisis térmico-mecánico de las espumas y respectivos sólidos de partida: temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) y el módulo de almacenamiento ( $E'$ ) y su respectivo valor específico ( $E'_{\text{esp.}}$ ).

Muestra	Sólido/ Espuma	Densidad relativa	$T_g$ (°C) *	$E'$ (MPa) **	$E'_{\text{esp.}}$ (MPa.cm <sup>3</sup> /g)
PP <sub>r</sub>	Sólido	1	5.4	1961.3	2114.4
	Espuma	0.43	5.8	461.2	1116.7
PP20UTF	Sólido	1	7.7	1986.5	2185.4
	Espuma	0.16	7.2	24.7	169.8
PP10PATF	Sólido	1	10.5	2085.4	2237.3
	Espuma	0.30	10.0	133.9	479.2
PP20PATF	Sólido	1	11.2	2018.0	2245.1
	Espuma	0.43	10.3	483.2	1171.0
PP25PATF	Sólido	1	8.9	2211.0	2387.7
	Espuma	0.55	9.5	629.4	1231.7

\*  $T_g$  medido en tan $\delta$ ; \*\*  $E'$  a 20 °C

**Tabla 2. Resultados de DMTA de las espumas y respectivos compuestos sólidos.**

Comparando los valores de la temperatura de transición vítrea de los compuestos con la  $T_g$  del PP<sub>r</sub> se observa un incremento por efecto de las fibras celulósicas de 5.4 °C para el PP<sub>r</sub> hasta valores comprendidos entre 7 y 12 °C para los compuestos sólidos y espumados, respectivamente. Este incremento de la  $T_g$  está relacionado con una menor movilidad molecular de la parte amorfa del PP debido a las fibras celulósicas. Este efecto se observa más claramente a medida que se incrementa la concentración de fibra. Además, la incorporación de concentraciones similares de fibra tratada resultó en compuestos con una superior  $T_g$  comparativamente con el compuesto preparado con la fibra sin tratar. Este efecto está relacionado con la menor movilidad del PP en los compuestos preparados con PATF debido a una mayor interacción del polímero con dichas fibras, resultado de una superior área específica de estas fibras respecto a las fibras no tratadas.

En cuanto al módulo de almacenamiento específico ( $E'_{\text{esp.}}$ ), resultó superior para todos los compuestos sólidos si se comparan con el del PP<sub>r</sub>, lo cual está relacionado con la superior rigidez de las fibras celulósicas respecto al PP. Como es esperable por su mayor relación de aspecto, la incorporación de las fibras tratadas condujo a compuestos con mayor valores del módulo de almacenamiento específico.

#### 4. CONCLUSIONES

Se han podido preparar con éxito espumas basadas en compuestos de polipropileno reciclado y fibras celulósicas tratadas y no tratadas químicamente utilizando un proceso de espumación física por disolución de CO<sub>2</sub> a elevada presión, observándose diferencias significativas en la estructura celular de las espumas en función de la concentración y del tratamiento de la fibra utilizada. La incorporación de las fibras sin tratar condujo a espumas con un mayor tamaño y superior anisotropía celulares. Por el contrario, la adición de las fibras tratadas condujo a espumas con menores tamaños celulares y estructuras isotrópicas, demostrando la importancia del tratamiento previo de las fibras. El incremento de la cantidad de fibra tratada en los compuestos condujo a espumas con mayores densidades relativas y estructuras celulares similares, aunque parcialmente de celda abierta para los porcentajes más elevados.

Se observó un claro incremento de la  $T_g$  en el PP por efecto de las fibras celulósicas, sobre todo en el caso de las fibras tratadas, relacionado con una menor movilidad molecular de la fase amorfa del PP por efecto de dichas fibras. El módulo de almacenamiento específico resultó superior para todos los compuestos sólidos respecto al PP. La incorporación de las fibras tratadas condujo a compuestos sólidos con mayores valores de  $E'_{spec}$ . Estos resultados muestran cómo las espumas preparadas en el presente trabajo pueden encontrar potenciales aplicaciones como materiales ligeros para diferentes sectores como la construcción o automoción.

#### AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al MICINN la financiación del proyecto MAT2010-15565 y al profesor José Antonio García-Hortal por su colaboración en la caracterización de las fibras celulósicas.

#### REFERENCIAS

- ALEMDAR, A. Y SAIN, M. (2008). Biocomposites from wheat straw nanofibers: Morphology, thermal and mechanical properties. *Compos Sci Tech*, 68, pp.557-565.
- ANTUNES, M., MUDARRA, M. Y VELASCO, J.I. (2011). Broad-Band Electrical Conductivity of Carbon Nanofibre-Reinforced Polypropylene Foams. *Carbon*, 49, pp. 708-717.
- ANTUNES, M., VELASCO, J.I., REALINHO, V. Y ARENCÓN, D. (2010). Characterization of carbon nanofibre-reinforced polypropylene foams. *J Nanosci Nanotech*, 10, pp. 1241-1250.
- GARCÍA-HORTAL, J.A. (2007). Fibras papeleras, Edicions UPC, Barcelona.
- HOLT, B.L., STOYANOV, S.D., PELAN, E. Y PAUNOV, V.N. J. (2010). Novel anisotropic materials from functionalised colloidal cellulose and cellulose derivatives. *J Mater Chem* 20, pp. 10058-10070.
- KLEMPNER, D. Y SENDIJAREVIC, V. (2004). Polymeric Foams and Foam Technology, Hanser, Munich.
- LEE, L.J., ZENG, C., CAO, X., HAN, X., SHEN, J. Y XU, G. (2005). Polymer Nanocomposite Foams. *Comp Sci Tech*, 65, 2344-2363.
- SATYANARAYANA, K.G., ARIZAGA, G.G.C. Y WYPYCGM, F (2009). Biodegradable composites based on lignocellulosic fibers. An overview. *Progress in Polym Sci*, 34, pp.982-1021.
- SIMS, G.L.A. Y KHUNNITEEKOOOL, C. (1994). Cell Size Measurement of Polymeric Foams. *Cell Polym*, 13, pp. 137-146.



## **Influencia de la temperatura en el proceso de deslaminación bajo modo I y sollicitación estática y dinámica de un material compuesto carbono-epoxi**

**A. Argüelles, P. Coronado, A.F. Canteli,**

Departamento de Construcción e Ingeniería de la Fabricación, Universidad de Oviedo,  
Edificio Departamental Oeste nº7, Campus de Viesques, 33204 Gijón (España).

**J. Viña**

Departamento de Ciencia de los Materiales, Universidad de Oviedo, Edificio  
Departamental Este, Campus de Viesques, 33204 Gijón (España).

### **RESUMEN**

En el presente trabajo se ha estudiado la influencia que tienen las variaciones térmicas en el fenómeno de deslaminación, en un material compuesto, de calidad aeronáutica, fabricado con un refuerzo unidireccional de fibra de carbono y matriz de resina epoxi. Para ello se ha analizado experimentalmente el comportamiento a fractura en Modo I y sollicitación estática y dinámica del material objeto de estudio, a distintas temperaturas de ensayo: 90, 50, 20 (temperatura ambiente), 0, -30 y -60°C.

### **1. INTRODUCCIÓN**

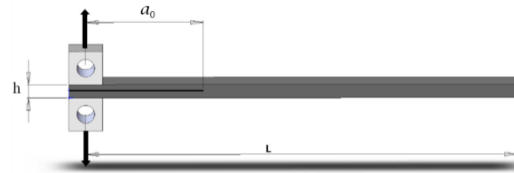
Uno de los modos de daño que más altera el comportamiento mecánico en materiales compuestos, y por tanto su durabilidad, es la presencia de grietas interlaminares, deslaminación, susceptibles de aumentar su tamaño tanto bajo sollicitaciones estáticas como dinámicas. La relación existente entre la resistencia estática y a fatiga con las condiciones ambientales son de vital importancia a la hora de diseñar estructuras con este tipo de materiales, aunque hasta el momento son escasos los trabajos realizados, posiblemente debido a la complejidad asociada a la realización del ensayos, sobre todo en el caso de fractura en régimen dinámico. Algunos trabajos relevantes en este campo son el estudio del efecto de la humedad y temperatura en la deslaminación de compuestos carbono/epoxi realizado por L. Asp (1998) y el análisis del efecto de temperaturas criogénicas en la tenacidad a la fractura de compuestos grafito/epoxi realizado por Kalarikkal et al. (2006).

### **2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL**

#### **2.1 Materiales y probetas**

El material compuesto empleado en el presente trabajo está formado por un refuerzo unidireccional de fibra de carbono (tipo AS4) y matriz de resina epoxi (tipo 8552), modificada para aumentar su tenacidad. La configuración del laminado es simétrica  $[0^\circ]_{16/s}$  empleando un film desmoldeante para crear una deslaminación artificial en el frente de probeta. Se emplearon probetas tipo DCB, figura 1, para caracterizar la

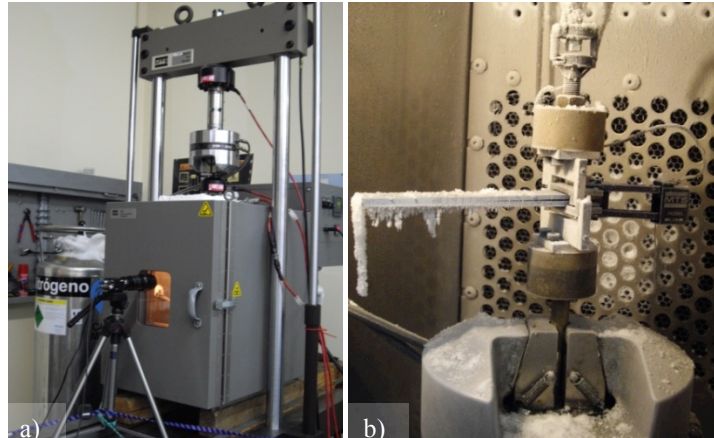
deslaminación tanto estática como dinámica según las normativas ASTM D 5528-01 y ASTM D 6115-97, respectivamente.



**Fig. 1. Geometría de la probeta DCB (Double Cantilever Beam).**

## 2.2 Procedimiento de ensayo

Tanto los ensayos estáticos como a fatiga se realizaron con una máquina servohidráulica con una célula de carga de 1kN. Para realizar los ensayos a elevadas temperaturas se empleó una cámara térmica acoplada a la máquina de ensayos, para los ensayos a bajas temperaturas se empleó la misma cámara térmica pero conectada a una botella de nitrógeno líquido. Para facilitar el avance del seguimiento de grieta en los ensayos realizados en el interior de la cámara térmica se empleó una videocámara conectada a un monitor, figura 2. En lugar de realizar el pegado de bloques durante el acondicionamiento de las probetas, se realizó una entalla en la zona del inserto, para acoplar unos agarres mecánicos similares a los utilizados por N. Blanco (2008) en su investigación sobre la deslaminación de compuestos en modo mixto, evitando así posibles problemas con el despegue del adhesivo empleado en la unión de bloques o bisagras a la hora de realizar los ensayos.



**Fig. 2. Procedimiento de ensayo: a) Equipo de ensayos, b) Probeta con agarres mecánicos y extensómetro durante la realización de un ensayo a  $-60^{\circ}\text{C}$ .**

También se acopló un extensómetro para obtener valores de apertura del frente de grieta como se observa en la figura anterior. El objetivo de obtener estos valores era relacionar los datos obtenidos por el extensómetro durante los ensayos estáticos con las lecturas del avance de la deslaminación medidas visualmente y así programar la máquina en los posteriores ensayos a fatiga, para que a medida que varíen los valores del extensómetro, cambien los valores de desplazamiento  $\delta_{\max}$  y  $\delta_{\min}$  a los que se está ciclando la probeta. Estos valores varían en función de los datos obtenidos de los ensayos estáticos para

cada temperatura y para nivel de tensión (75, 80%, etc.), con la condición de que la energía de fractura aplicada a la probeta se mantenga constante durante todo el ensayo.

### 3. RESULTADOS EXPERIMENTALES

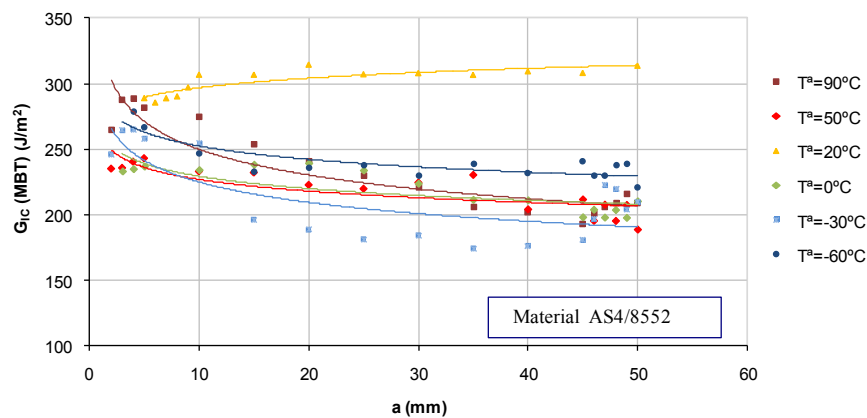
#### 3.1 Ensayos estáticos

Los ensayos estáticos se realizaron bajo control de desplazamiento empleando una velocidad de 1mm/min para la fase de iniciación y de 0,5 mm/min para la fase de propagación de la deslaminación, se ensayaron 5 probetas para cada temperatura objeto de análisis. Para el cálculo de la tenacidad a la fractura ( $G_{IC}$ ) se emplearon los tres métodos indicados por la normativa: Teoría de la Viga Modificada (MBT), Método de Calibración de la Flexibilidad (CC) y Método Modificado de la Calibración de la Flexibilidad (MCC). En la tabla 1 se representan los valores medios de tenacidad obtenidos durante la iniciación de la deslaminación estática para cada temperatura por el método MBT, el método más conservador.

$G_{IC}$ (AS4/8552)	$T^a=90^{\circ}\text{C}$	$T^a=50^{\circ}\text{C}$	$T^a=20^{\circ}\text{C}$	$T^a=0^{\circ}\text{C}$	$T^a=-30^{\circ}\text{C}$	$T^a=-60^{\circ}\text{C}$
<b>MBT [<math>\text{J/m}^2</math>]</b>	<b>282,38</b>	<b>235,30</b>	<b>285,06</b>	<b>297,09</b>	<b>284,67</b>	<b>279,17</b>
S.D.	27,74	27,13	18,39	42,79	52,77	40,69
C.V. [%]	9,82	11,53	6,45	14,46	18,53	14,57

**Tabla 1. Valores de  $G_{IC}$  durante la iniciación estática de la deslaminación.**

Se observa en estos resultados que no existe una influencia apreciable de la temperatura en el proceso de iniciación estática de la deslaminación para el material objeto de estudio. En la figura 3 se representan los valores de  $G_{IC}$  (MBT) frente al avance de la deslaminación (a) de las probetas más representativas.

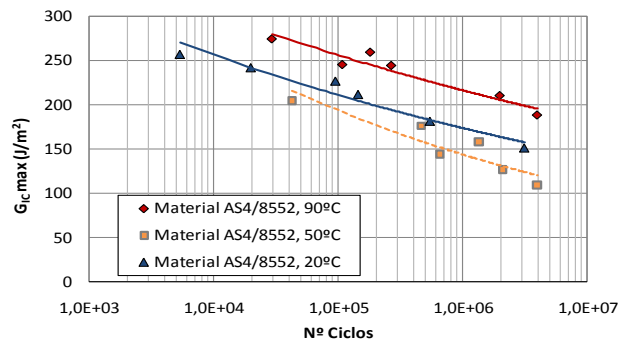


**Fig.3. Valores de  $G_{IC}$  (MBT) estáticos respecto al avance de la deslaminación (a).**

Se puede observar que los valores de tenacidad disminuyen a medida que avanza la deslaminación, exceptuando los ensayos realizados a temperatura ambiente donde además se obtuvieron los valores más altos de tenacidad para la propagación de la grieta.

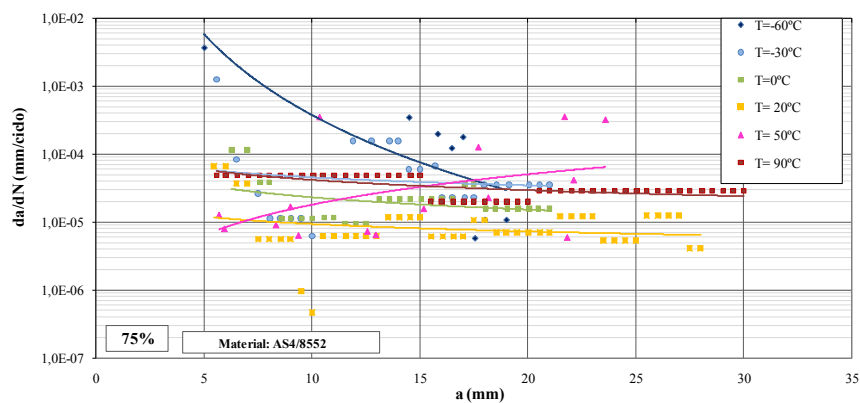
### 3.1 Ensayos a fatiga

Para realizar los ensayos a fatiga se utilizó el equipamiento de ensayo descrito anteriormente, controlando la máquina de ensayo en desplazamiento, y ajustando estos desplazamientos en función de la longitud de deslaminación medida indirectamente mediante un extensómetro colocado en el frente de la probeta. Mediante un procedimiento de ensayo realizado a partir de los valores obtenidos en los ensayos estáticos. Se empleó una frecuencia de 3Hz y un coeficiente de asimetría (R) de 0.2. Para caracterizar el proceso de iniciación dinámica se determinó el número de ciclos necesarios para la generación de una grieta visible en la probeta. En la figura 4, se presentan las tendencias obtenidas, se observan valores de tenacidad ( $G_{ICmax}$ ) más elevados a la temperatura de 90°C. Los valores obtenidos para los ensayos realizados a bajas temperaturas presentaron valores más bajos de tenacidad para la iniciación dinámica respecto a los ensayos realizados a elevadas temperaturas.



**Fig.4. Valores de  $G_{ICmax}$  frente al número de ciclos obtenidos para la iniciación dinámica de los ensayos realizados a 20, 50 y 90°C.**

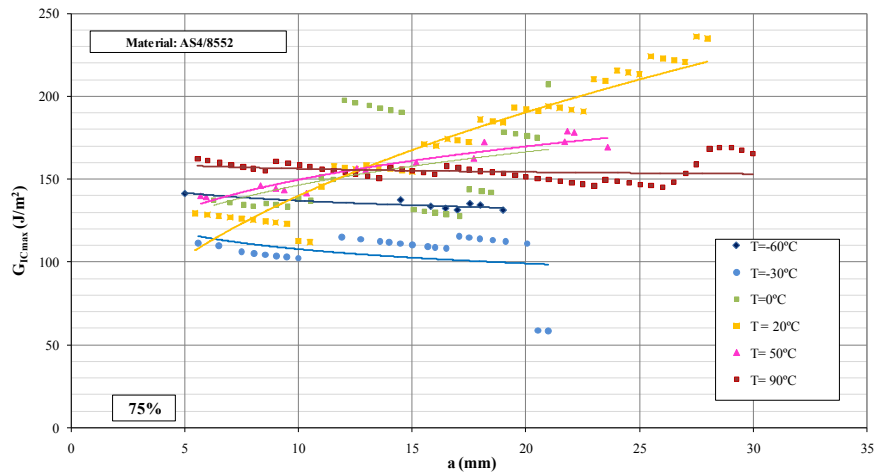
Para caracterizar el proceso de propagación dinámica de la deslaminación, se realizaron ensayos mediante una metodología similar a la descrita anteriormente, en los que a medida que progresa la deslaminación se registran periódicamente las cargas, desplazamientos y longitudes de grieta. En la figura 5 se presenta la evolución de la velocidad de crecimiento de la deslaminación en función de la longitud de grieta



**Fig.5. Tasa de crecimiento de grieta ( $da/dN$ ) en función de la longitud de grieta ( $a$ ).**

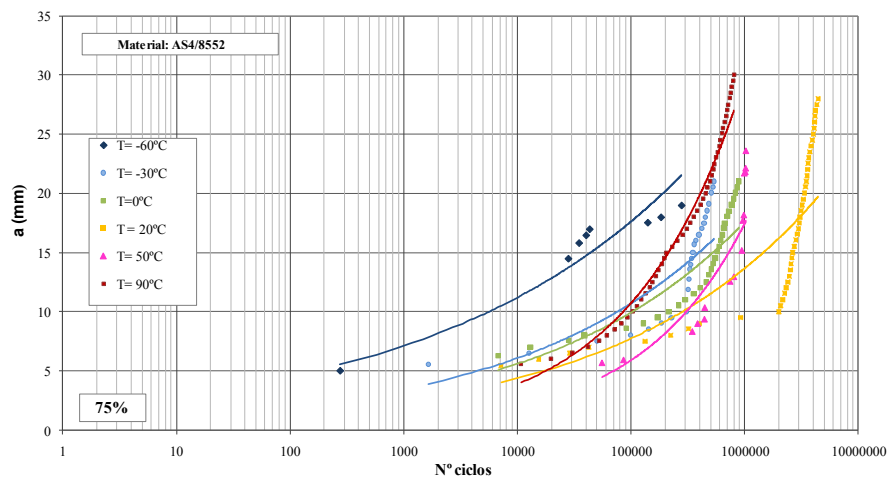
Se observa como la velocidad de propagación de la grieta ( $da/dN$ ) es prácticamente constante a elevadas temperaturas, mientras que a bajas temperaturas disminuye a medida que progresa la deslaminación.

En la figura 6 se ha representado  $G_{ICmax}$  frente a la longitud de la deslaminación ( $a$ ) para un nivel de sollicitación del 75% de  $G_{max}$  (régimen estático).



**Fig.6. Valores de tenacidad máxima ( $G_{ICmax}$ ) en función del avance de grieta ( $a$ ), para todas las temperaturas**

Se observa, para los ensayos realizados a temperatura ambiente, como en el caso de propagación en régimen estático, un incremento de la tenacidad a medida que avanza la deslaminación, y una tendencia similar, aunque menos acusada, a temperaturas por encima de  $0^\circ\text{C}$ , a bajas temperaturas la tendencia es justamente la contraria. En la figura 7 se ha representado el número de ciclos necesarios para alcanzar las distintas longitudes de deslaminación durante el proceso de propagación dinámica de la grieta y para las distintas temperaturas objeto de análisis, para un nivel de sollicitación del 75% de  $G_{max}$  (régimen estático).



**Fig.7. Avance de la deslaminación ( $a$ ) en función del número de ciclos ( $N$ ).**

Se puede apreciar que para alcanzar una determinada longitud de deslaminación es necesario un mayor número de ciclos durante los ensayos realizados a temperatura ambiente y un menor número de ciclos para los ensayos realizados a la temperatura más baja,  $-60^{\circ}\text{C}$ . Podemos concluir por tanto, que el material AS4/8552 presenta un mejor comportamiento a fatiga a temperatura ambiente.

#### 4. CONCLUSIONES

En el presente estudio se ha analizado la influencia de la temperatura en un material compuesto unidireccional de fibra de carbono y resina epoxi, bajo modo I de fractura y sollicitación estática y dinámica.

- Para iniciación en régimen estático no se observó diferencias en el comportamiento del material en función de la temperatura, obteniendo valores de tenacidad similares para todas las temperaturas objeto de estudio.
- Durante el proceso de propagación estática se aprecia una clara diferencia de comportamiento del material ensayado a temperatura ambiente, donde se obtienen valores de tenacidad más elevados y con una tendencia a aumentar su valor a medida que avanza la deslaminación. Esta misma tendencia se aprecia en los ensayos realizados a fatiga en el proceso de propagación dinámica, donde también se observa una pérdida de rigidez a medida que se incrementa o disminuye la temperatura, obteniéndose los mejores comportamientos durante los ensayos realizados a temperatura ambiente.
- El material ensayado a  $90^{\circ}\text{C}$  presenta un comportamiento más dúctil obteniendo el mayor número de ciclos necesarios para iniciar la deslaminación.

#### AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Ministerio de Ciencia y tecnología (proyecto MAT 2007-60696) y al Plan de Ciencia, Tecnología e Innovación (PCTI) del gobierno del Principado de Asturias por subvencionar este trabajo.

#### REFERENCIAS

- ASP, L. (1998). The effects of moisture and temperature on the interlaminar delamination toughness of a carbon epoxy composite. *Composite Science and Technology*, 58:967-977.
- ASTM D 5528-01 (2001). Standard Test Method for Mode I Interlaminar fracture toughness of unidirectional fiber-reinforced polymer matrix composites.
- ASTM D 6115-97 (1997). Standard Method Test for Mode I fatigue delamination growth onset of unidirectional fiber-reinforced polymer matrix composites.
- BLANCO, N., GAMSTEDT, E. K., COSTA, J. (2008). Mechanical hinge system for delamination tests in beam-type composite specimens. *Composite Science and Technology*, Vol. 68, 1837-1842.
- KALARIKKAL, S. G., SANKAR, B.V., IFJU, P.G. (2006). Effect of cryogenic temperature on the fracture toughness of graphite/epoxy composites. *Journal of Engineering Materials and Technology*, 128:151-157.

## **Cálculo simplificado de la resistencia in-situ como función de la rigidez entre las capas del laminado**

**T.A. Sebaey, P. Maimí, N. Blanco,**

AMADE, Polytechnic School, Universitat de Girona, Campus Montilivi s/n, E-17071  
Girona, Spain

**C.S. Lopes,**

INEGI-Institute of Mechanical Engineering and Industrial Management, Universidade  
do Porto, Porto, Portugal

**J. Costa**

AMADE, Polytechnic School, Universitat de Girona, Campus Montilivi s/n, E-17071  
Girona, Spain

### **RESUMEN**

Que se incrementa la resistencia de una lámina unidireccional cuando esta está embebida en un laminado es ampliamente conocido en el campo de los materiales compuestos. Esto es especialmente cierto para las resistencias transversal y a cortante de la lámina, resultando en lo que habitualmente se conoce como resistencia a tracción in situ,  $Y_{IS}$ , y resistencia a cortante in situ,  $S_{IS}$ . El tema fue detalladamente investigado por Camanho y colaboradores, quienes presentaron un modelo simplificado que basándose en la mecánica de la fractura lineal y elástica (LEFM) relaciona la resistencia de la lámina con la rigidez relativa del material y la posición de la lámina en el laminado. No obstante, este modelo no tiene en cuenta la rigidez relativa de la lámina respecto a la de las láminas colindantes. Karihaloo y colaboradores presentaron otro modelo semiempírico para predecir la resistencia de la lámina en base a la rigidez de las láminas vecinas en el laminado. Más recientemente, Maimí y otros han propuesto un modelo que predice la resistencia de la lámina en función de la rigidez relativa de las láminas vecinas en el laminado, aunque este modelo no es práctico para ser usado en el diseño del día a día de materiales compuestos.

En este trabajo se presenta un modelo novedoso para predecir la resistencia transversal in situ y a resistencia cortante in situ de una lámina unidireccional en un laminado de material compuesto. El modelo tiene en cuenta el grosor de la lámina, su posición relativa, propiedades de material y también la rigidez relativa de las láminas colindantes en el laminado. La validación del modelo presentado se ha llevado a cabo mediante ensayos virtuales simulando las condiciones de carga y contorno de una lámina embebida en un laminado.





## **Evaluación del efecto del postcurado en las propiedades de compuestos laminados por impacto de baja energía**

**G.Y. Ledesma, O. Jiménez Arévalo, M.A. Alcántara**  
Área de Aeronáutica, CIATEQ, A.C.

### **RESUMEN**

A fin de evaluar las modificaciones a las propiedades mecánicas de compuestos laminados por procesos de poscurado, se fabricaron y evaluaron probetas con telas tejidas bidireccionales (tejido plano) de fibra de vidrio, carbono y kevlar de tejido plano y resina epóxica MPT XV de curado a temperatura ambiente. Para su evaluación se utilizó una técnica de impacto de baja energía con un modelo no conservativo flexión paralelo-indentación serie para representar el comportamiento de compuestos laminados de tela de en el ensayo de impacto. Se realizaron ensayos a diferentes alturas de caída del dardo, evaluándose la fuerza máxima y el módulo de elasticidad del material, encontrándose la energía de inicio de daño en cada serie de probetas, correlacionando esta información con los tiempos de postcurado de 0, 1, 2 y 3 horas, hallándose que el método de evaluación muestra modificaciones a las propiedades de los materiales ensayados acorde al incremento del tiempo de poscurado.

### **1. INTRODUCCIÓN**

La resina epóxica usada en la conformación de materiales compuestos es un polímero de bajo peso molecular que al estar en contacto con calor, en el proceso de curado, realiza un entrecruzamiento molecular que brindan al material características de rigidez y resistencia, siendo las propiedades mecánicas de la matriz determinadas por las condiciones del curado (Abenojar, et al. 2009). El uso de resinas con procesos de curado a alta temperatura se ha dado de forma generalizada, si bien en últimos años se ha buscado el reemplazo de estas por sistemas epóxicos de curado a temperatura ambiente para diversas aplicaciones. En este sentido se hace necesario determinar si el uso de procesos de poscurado afectan las propiedades de los materiales compuestos.

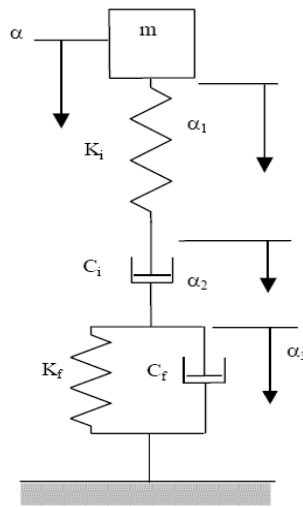
Por otro lado, las técnicas de impacto de baja energías (Martinez, 1994) permiten la evaluación de las propiedades de los materiales altas velocidades de sollicitación, así como la determinación de la tolerancia al daño ante la fuerza generada por la energía cinética del dardo sin presentar deformaciones permanentes o nucleación de fisuras (Sullcahuamán, 2001). Al combinar estas técnicas con el uso de modelos no conservativos del proceso de impacto, es posible evaluar el módulo de elasticidad de los materiales.

En este sentido, en este trabajo, para evaluar el comportamiento a impacto de los materiales compuestos se utilizó un modelo no conservativo dado que es necesario cuantificar las pérdidas de energía durante el proceso de impacto provenientes de

mecanismos no elásticos de deformación, representándose mecánicamente como un amortiguador (Jiménez , 2002). Dado que un modelo debe considerar la flexión de las probetas así como la indentación producida por el impactor, en este trabajo se utilizó un modelo no conservativo flexión paralelo -indentación serie.

## 2. ASPECTOS TEÓRICOS

En el presente trabajo se utilizó un modelo de flexión paralelo indentación serie el cual tiene la disposición como la mostrada en la Figura 1, este modelo fue desarrollado por Jiménez (2002).



**Fig. 1. Modelo de flexión en paralelo más indentación en serie.**

El modelo es un conjunto compuesto por 1 elemento másico ( $m$ ), 2 amortiguadores lineales (uno de indentación  $C_i$  y otro de flexión  $C_f$ ) y 2 elementos elásticos, uno lineal para la flexión ( $K_f$ ) y otro no lineal debido a la indentación ( $K_i$ ), cuyos comportamientos se describen en las ecuaciones de la (1) a la (5):

$$F_m = m\ddot{\alpha} + mg \quad (1)$$

$$F_{ci} = c_i \dot{\alpha}_{ci} \quad (2)$$

$$F_{cf} = C_f \dot{\alpha}_{cf} \quad (3)$$

$$F_{kf} = K_f \dot{\alpha}_{kf} \quad (4)$$

$$F_{ki} = K_i \alpha_{ki}^{3/2} \quad (5)$$

Como se muestra en el modelo el sistema tiene 3 desplazamientos, se puede plantear que:

$$\alpha = \alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 \quad (6)$$

Donde  $\alpha$  es el desplazamiento total del sistema,  $\alpha_1 = \alpha_{ki}$  correspondiente a la parte elástica de la indentación,  $\alpha_2 = \alpha_{ci}$  que describe la deformación no elástica de la indentación y  $\alpha_3 = \alpha_{kf} = \alpha_{cf}$  que en este caso describen el desplazamiento debido a la flexión tanto en sus partes elástica y no elástica.

Al describir las ecuaciones diferenciales que describen el comportamiento del sistema tenemos:

$$m\ddot{\alpha} = k_i\alpha_1^{3/2} \quad (7)$$

$$k_i\alpha_1^{3/2} = C_i\dot{\alpha}_2 \quad (8)$$

$$k_i\alpha_1^{3/2} = k_f\alpha_3 + C_f\dot{\alpha}_3 \quad (9)$$

Debido a la aparición de un término no lineal que impide el encontrar una solución analítica al sistema se busca una solución numérica por medio del método de Runge-Kutta de 4º orden.

### 3. MATERIALES

Los materiales ensayados son laminados de epoxi-fibra de vidrio con 4 capas con un apilado homogéneo de (0/45/-45/0), el segundo material es laminado de epoxi-fibra de carbono de 6 capas con una secuencia de apilamiento de la sig. forma (0/45/0/45/45/0) y un laminado de epoxi-fibra de kevlar con una secuencia no-homogénea (0/45/0/45). Todos los materiales fueron curados a temperatura ambiente durante 4 horas, se utilizó una resina epóxica MPT XV para el pre-impregnado.

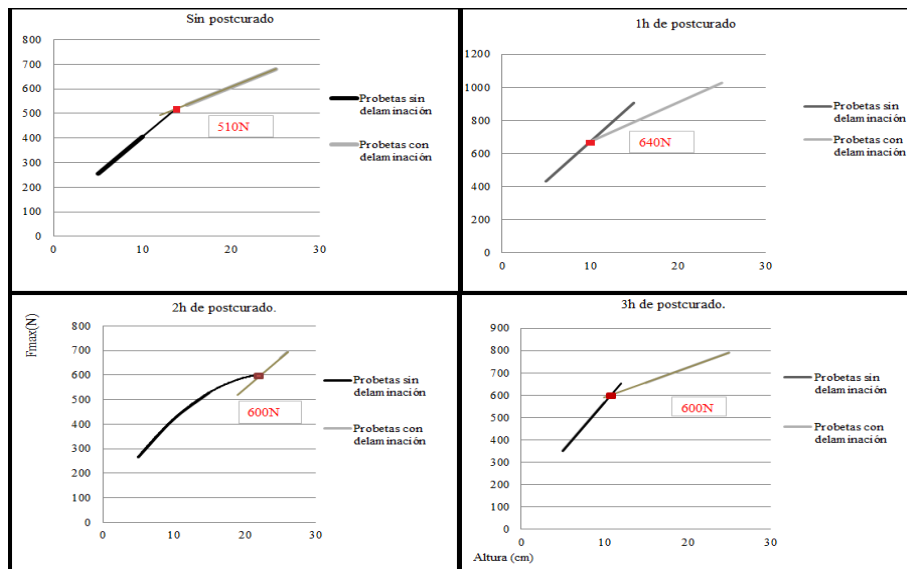
### 4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Cada una de las fibras: vidrio, carbono y kevlar fueron impregnadas manualmente con la resina epóxica MPT XV con una fracción volumétrica 50% resina-50%fibra, el curado fue realizado a temperatura ambiente durante 4 horas y posteriormente sometido a un postcurado a 80°C a tres diferentes tiempos: 1h, 2h y 3h, cada una de las placas fueron cortadas en corte con agua a presión en probetas circulares de 8cm de diámetro para su posterior ensayo de impacto de baja energía.

Todos los ensayos de impacto de baja energía se llevaron a cabo con un equipo desarrollado por CIATEQ. El dardo es de punta semiemisférica de diámetro de 12.5mm, acoplado a un sensor piezoeléctrico PCB 208A35. El sistema graba la historia de Fuerza-tiempo y permite su exportación para su análisis en hoja de cálculo. Se empleó una masa total de caída de 0.858kg. Las alturas de caída fueron variándose de acuerdo al daño que se producía en cada probeta, las probetas se colocaron simplemente apoyadas sobre una base en forma de corona circular de diámetro 60mm, la temperatura de ensayo fue la ambiental. Las variables más importantes extraídas de cada ensayo fueron: la velocidad del impactor antes del impacto ( $v_0$ ), la fuerza máxima alcanzada en el impacto ( $F_{max}$ ) y el tiempo de contacto ( $t_c$ ).

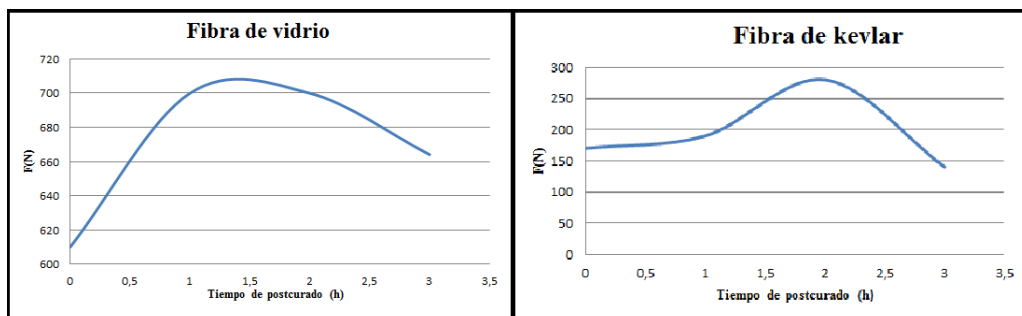
## 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la siguiente serie de gráficos para fibra de carbono denominado Gráfico 1 se puede observar para cada tiempo de postcurado la fuerza necesaria para iniciar un daño en las probetas, el punto de intersección lo muestra, este daño fue inspeccionado visualmente denotado en el gráfico como una delaminación. Se aprecia que a 1 hora de postcurado se requiere de una mayor fuerza para iniciar el daño.



**Gráfico 1. Probetas de fibra de carbono con 0,1,2 y 3 horas de postcurado.**

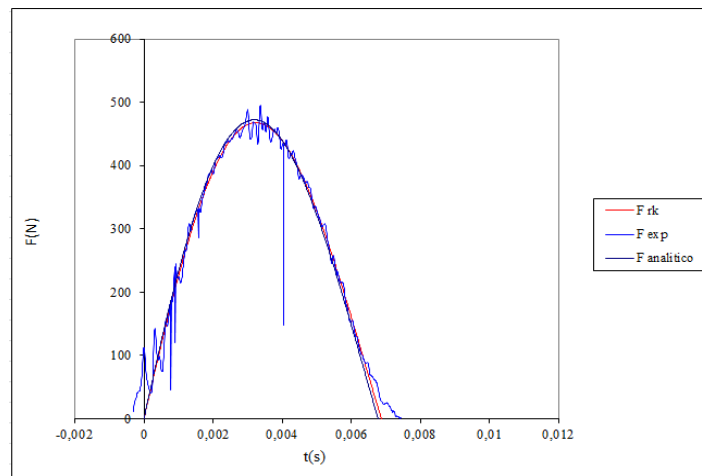
El mismo procedimiento mostrado para las probetas de fibra de carbono se hizo para la fibra de vidrio y kevlar, en el Gráfico 2 y 3 se muestra se muestran solamente las fuerzas en las cuales inicia el daño para cada tiempo de postcurado. Se puede observar en el gráfico 2 que para la fibra de vidrio a 1 y 2 horas es el tiempo en el que se muestra una mayor fuerza para que inicie el daño, en la fibra de kevlar se presenta a 2 horas.



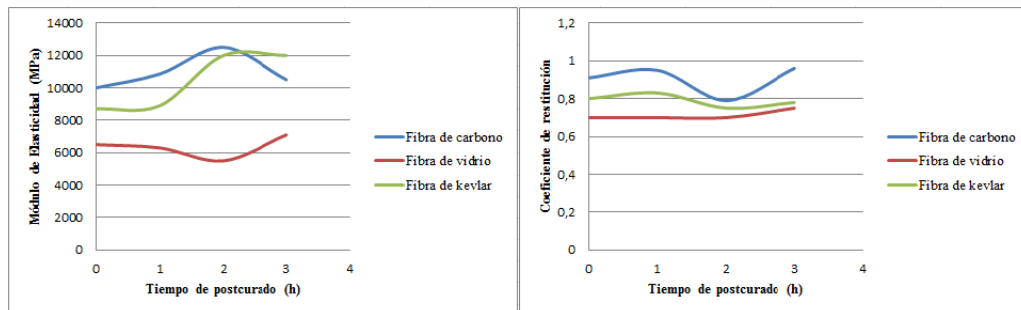
**Gráfico 2 y 3. Probetas de fibra de vidrio y kevlar con 0,1,2 y 3 horas de postcurado.**

### 5.1 Ajuste del modelo

En el gráfico 4 se representa tanto la curva experimental de ensayo como el ajuste derivado de la aplicación del modelo. Puede observarse como la coincidencia entre ellas es aceptable. Las diferencias se deben a la existencia de efectos dinámicos inherentes a este tipo de ensayo. A partir del modelo también se puede extraer el valor del módulo elástico y de la curva experimental el coeficiente de restitución, el cual varía de acuerdo a la altura de ensayo.



**Gráfico 4. Curva fuerza vs tiempo experimental.**



**Gráfico 5 y 6. Comportamiento de E y Coeficiente de Restitución.**

El modelo fue aplicado agrupando los materiales por series según la fibra y tiempo de poscurado. Del ajuste del modelo sobre la curva experimental, se extrajeron los datos de módulo de elasticidad y coeficiente de restitución, mostrados en el gráfico 5 y 6. Como se puede observar en dicha tabla, los valores del módulo de elasticidad se incrementan notablemente conforme el tiempo de postcurado es mayor. Esto se puede atribuir al hecho que si bien la resina utilizada es un sistema de curado a temperatura ambiente, el proceso de curación del material no es del todo completo, y al disponer de mayor energía en el poscurado, el nivel de entrecruzamiento será mayor acorde al tiempo de aplicación del tratamiento. Se pudo determinar que para esta serie de experimentos, el mejor tiempo fue de 2h para la fibra de carbono, 3h para la fibra de vidrio y 2h para la

fibra de kevlar. A 1y 2 horas de postcurado vemos un aumento en la fuerza máxima para las tres fibras

## **6. CONCLUSIONES.**

La aplicación del modelo combinado de flexión e indentación permite ajustar correctamente las curvas fuerza-tiempo experimentales, este método sirve correctamente para representar el comportamiento de las probetas en el ensayo de impacto.

El tiempo de postcurado si afecta al módulo de elasticidad y a la fuerza máxima de los materiales compuestos.

## **AGRADECIMIENTOS**

Los autores agradecen al Fondo Mixto Gobierno del Estado de Querétaro-CONACYT por el apoyo económico brindado a través del proyecto QRO 2009-C01-117807.

## **REFERENCIAS**

- ABENOJAR, Juana et al. Influencia del post-curado en las propiedades mecánicas de una resina epoxi reforzada con SiC estudio estadístico. Madrid, España 2009.
- JIMENEZ O. Comportamiento a la fractura de composites con matriz de poliestireno. Tesis Doctoral. Universidad Politécnica de Cataluña, Barcelona, 2002.
- MARTÍNEZ A.B., Arnau J., Santana O.O, Gordillo A. “Impacto de plásticos: Impacto de baja energía”, Información tecnológica 5, pp 19-24, 1994
- SANCHEZ-SOTO, et al. Impacto de baja energía de un laminado epoxi-fibra de carbono. Terrassa, España. 2003.
- SULLCAHUAMAN A. “Fractura de materiales poliméricos a altas velocidades de sollicitación”, Tesis Doctoral. Universidad Politécnica de Cataluña, Barcelona, 2001
- YANG F.J. et al. Impact damage initiation in composite materials. Liverpool, Reino Unido. 2009

## **Corrosión en ambientes húmedos y salinos de la aleación de magnesio AZ80 con recubrimientos Al-11Si/SiCp efectuados por proyección térmica**

**A. Pardo, R. Arrabal, M.C. Merino, M. Mohedano, P. Casajús, E. Matykina,**  
Departamento de Ciencia de Materiales, Facultad de Química, Universidad  
Complutense, 28040, Madrid, España  
**S. Merino**

Departamento de Fisión Nuclear. Av. Complutense 22, 28040, Madrid, España

### **RESUMEN**

Se evalúa el comportamiento a la corrosión en niebla salina (ASTM B 117) y en atmósfera de elevada humedad relativa (98% HR, 50 °C) de la aleación de magnesio AZ80 protegida por recubrimientos Al-11Si/SiCp depositados por proyección térmica. Los recubrimientos efectuados revelan cierta porosidad facilitando la penetración de los medios corrosivos hacia el sustrato de Mg. Este hecho origina procesos de corrosión galvánica en la interfase sustrato/recubrimiento con formación de productos de corrosión de magnesio, los cuales favorecen el agrietamiento y desprendimiento de los recubrimientos para largos tiempos de exposición en niebla salina. La aplicación de un tratamiento posterior de presión en frío a 32 MPa reduce la porosidad y mejora el contacto tanto entre las partículas del recubrimiento como entre el recubrimiento y el sustrato. Como resultado, el tratamiento de compactación mejora la capacidad protectora de los recubrimientos, observándose una ligera corrosión superficial en las intercarras Al-11Si/SiCp durante la exposición a la atmósfera de elevada humedad relativa y un retraso en el fenómeno de corrosión galvánica en la atmósfera de niebla salina.

### **1. INTRODUCCIÓN**

Las aleaciones base Mg tienen un prometedor futuro en la industria del transporte debido a su elevada resistencia específica y comportamiento a la corrosión atmosférica similar al de aceros y aleaciones de Al (Friedrich 2001). Entre las tecnologías superficiales que pueden alargar la vida en servicio de estas aleaciones se hallan los recubrimientos por proyección térmica (Kurze 2006). Debido a que los recubrimientos obtenidos por esta técnica suelen presentar porosidad, grietas e irregularidades en la distribución de fases (Wielage 2008), son comunes tratamientos posteriores de consolidación (Pokhmurska 2008). En este trabajo se evalúa la resistencia a la corrosión en atmósferas húmedas y salinas de recubrimientos Al-11Si/SiC/5-15-30p consolidados por presión en frío sobre la aleación AZ80. La aplicación de estos recubrimientos es un método simple y económico que puede mejorar las propiedades superficiales de las aleaciones de Mg sin alterar su reciclabilidad (Pardo 2009).

## 2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Los recubrimientos Al-11Si/SiCp con 5, 15 y 30% en volumen de partículas de carburo de silicio (SiCp) se depositaron sobre la aleación de magnesio AZ80 (8,2Al; 0,46Zn; 0,13Mn; 0,01Si; 0,005Fe-% en masa) previa preparación superficial mediante chorreado con arena. Para la proyección se utilizó una pistola de oxígeno-acetileno CastoDyn DS8000 con los siguientes parámetros: distancia de proyección de 20 cm, llama neutra, y velocidad transversal de desplazamiento de la pistola de 150 cm/min. Se utilizó polvo de Al-11Si con una pureza del 99,5% y tamaño de partícula de 75  $\mu\text{m}$  mezclado con polvo de SiCp (pureza del 99%) con estructura  $\alpha$ -SiC 6H y un tamaño promedio de partícula de 52  $\mu\text{m}$ . La mezcla de polvos se realizó en un molino de bolas a 225 rpm durante 30 min. Para el tratamiento de consolidación se utilizó a temperatura ambiente una prensa hidráulica unidireccional con una presión de 32 MPa.

Los ensayos gravimétricos se realizaron con muestras de 15  $\text{cm}^2$  pesadas previamente con una balanza Sartorius BP 211D de 0.01 mg de precisión. La variación de masa fue calculada de acuerdo a la expresión  $(M_f - M_i)/A$ , donde  $M_f$  es la masa final,  $M_i$  la masa inicial y  $A$  el área expuesta al medio agresivo. Los ensayos de alta humedad se realizaron en vapor de agua saturado a 98% HR y  $50 \pm 1$  °C durante 28 días en una cámara climática (Dycometal-CCK300). Al finalizar el ensayo, las muestras fueron lavadas con agua desionizada, secadas con aire caliente y pesadas. En los ensayos de niebla salina las muestras se colgaron durante 7 d con un hilo de nylon en una cámara climosalina CCI según la norma ASTM B 117 (5 % NaCl,  $35 \pm 1$  °C). Después del ensayo, se pesaron las muestras previo lavado con agua a 38 °C y secado con aire caliente. La naturaleza de los productos de corrosión fue estudiada mediante microscopia electrónica de barrido (MEB) y difracción de rayos X (DRX) de incidencia rasante. Se realizaron también medidas de dureza Vickers (Durómetro AKASHI-AVK-AII) para evaluar el efecto de la adición de SiCp al recubrimiento.

## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

**3.1 Microestructura.** La Figura 1 muestra las secciones transversales obtenidas por MEB de la aleación AZ80 con recubrimientos Al-11Si/SiC/5p-PT y Al-11Si/SiC/5p-PT+PF. El recubrimiento tiene un espesor aproximado de  $515 \pm 35$   $\mu\text{m}$ , mostrando un elevado grado de porosidad y rugosidad superficial y un bajo grado de adherencia entre las partículas de Al-11Si y SiCp. Además la intercara entre el sustrato y recubrimiento mantiene las irregularidades originadas durante el tratamiento de preparación superficial, presentando el recubrimiento zonas con bajo grado de adherencia (Fig. 1a). La aplicación posterior de una presión de 32 MPa (tratamiento PT+PF), reduce el espesor a  $475 \pm 25$   $\mu\text{m}$  y mejora la homogeneidad del recubrimiento con una reducción drástica de la porosidad y una mejora del contacto entre partículas y entre sustrato y recubrimiento (Fig. 1b). La dureza de los recubrimientos Al-11Si/SiC/5-15-30p-PT (17-24-38 HV) es inferior a la del material base (99 HV) como consecuencia de su elevado grado de porosidad. La consolidación de los recubrimientos y la adición de SiCp mejoran significativamente la dureza superficial ((5%SiCp)-100 HV; (15%SiCp)-132 HV; (30%SiCp)-205 HV). Esto sugiere que los recubrimientos efectuados pueden mejorar la resistencia al desgaste de la aleación AZ80.



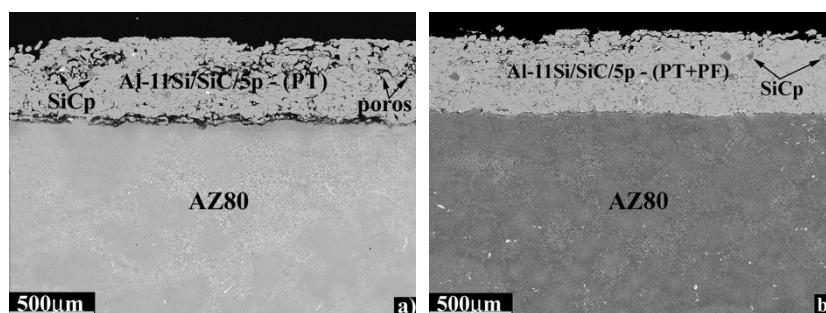


Fig. 1. Micrografías MEB de la morfología del recubrimiento de Al-11Si/SiC/5p para la aleación AZ80: a) PT y b) PT+PF.

**3.2 Ensayos gravimétricos.** La Figura 2a muestra los resultados gravimétricos en atmósfera de elevada humedad (98%HR y 50 °C). Los materiales con recubrimientos efectuados por proyección térmica, presentan pérdidas de masa posiblemente asociadas a la disolución del sustrato. La elevada porosidad de estos recubrimientos facilita la penetración del agente agresivo provocando fenómenos de corrosión galvánica entre el recubrimiento y el sustrato que favorece la disolución del Mg y la formación de productos de corrosión. En los recubrimientos Al-11Si/SiCp-(PT+PF), se detecta un pequeño aumento de masa con el tiempo de exposición, posiblemente debido tanto a la absorción de H<sub>2</sub>O y CO<sub>2</sub> como a la formación de una capa de productos de corrosión sobre la superficie del recubrimiento. Estos productos de corrosión del Al tienen un mayor carácter protector que los productos generados en la intercara recubrimiento/sustrato.

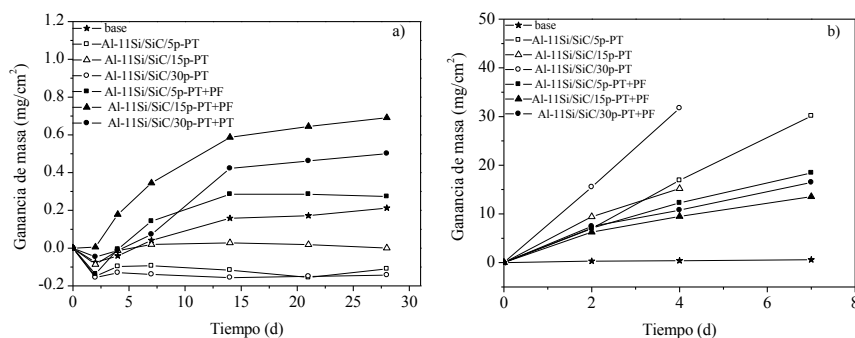
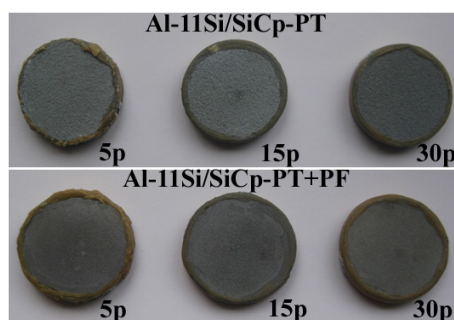


Fig. 2. Variación de masa en función del tiempo de exposición en a) 98% HR a 50°C y b) 5%NaCl y 35°C de la aleación AZ80 con recubrimientos Al-11Si/SiCp.

La Figura 2b muestra la ganancia en masa en función del tiempo de los recubrimientos ensayados en un atmósfera de niebla salina con 5% NaCl y 35±1°C. La aleación base presenta una pérdida de masa poco significativa con el tiempo de inmersión, debido a un lento proceso de disolución de la fase  $\alpha$ -Mg. Los recubrimientos Al-11Si/SiCp-PT muestran una ganancia de masa elevada que aumenta ligeramente con la adición de SiCp. Este deterioro está asociado al elevado grado de porosidad del recubrimiento que favorece que se produzcan fenómenos de corrosión galvánica debidos a la penetración

de la disolución salina a través de la estructura porosa del recubrimiento hasta el sustrato. Los recubrimientos con un volumen de SiCp entre 15-30% tienden a desprenderse después de 4 días de exposición en el ambiente salino. La aplicación de una presión en frío de 32 MPa reduce la porosidad de los recubrimientos, por lo que disminuye el grado de penetración de la solución salina y el correspondiente cambio de masa. En todo caso, los recubrimientos efectuados no aportan suficiente protección ante un medio tan agresivo.

**3.3. Caracterización de los productos de corrosión.** La Figura 3 muestra la apariencia superficial de los materiales ensayados en un ambiente de elevada humedad relativa después de 28 días (98% HR a 50 °C), revelando una degradación superficial despreciable para ambos tipos de recubrimiento (PT y PT+PF). Sin embargo, un examen más detallado mediante MEB revela signos de corrosión galvánica de baja intensidad en las intercaras recubrimiento/sustrato (Figura 4). Este hecho confirma la presencia de microcanales en los recubrimientos PT que facilitan la penetración del agente agresivo. Los recubrimientos PT+PF, no revelan fenómenos galvánicos entre recubrimiento y sustrato y sólo muestran un ligero ataque en las intercaras Al-11Si/SiCp del exterior del recubrimiento. En cámara de niebla salina todos los recubrimientos revelan un elevado grado de corrosión que aumenta con la adición de SiCp. En este medio, incluso los recubrimientos compactados son permeables al medio agresivo (Figura 5). La Figura 6 muestra el estudio realizado por difracción de rayos X de incidencia rasante ( $1^\circ$ ) de los recubrimientos Al-11Si/SiC/5p-PT y Al-11Si/SiC/5p-PT+PF después de 28 días de exposición a 98%HR y 50 °C, donde se detecta bayerita ( $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) como principal producto de corrosión. En cámara de niebla salina también se detecta bayerita en el estudio por DRX (resultados no incluidos), aunque el principal producto de corrosión es la brucita ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ) formado en la intercara sustrato/recubrimiento y que provoca el agrietamiento y desprendimiento de los recubrimientos después de su exposición a la niebla salina por periodos prolongados de tiempo.



**Fig. 3.** Apariencia superficial de los recubrimientos ensayados después de 28 días de exposición en una atmósfera de 98% HR a 50°C.

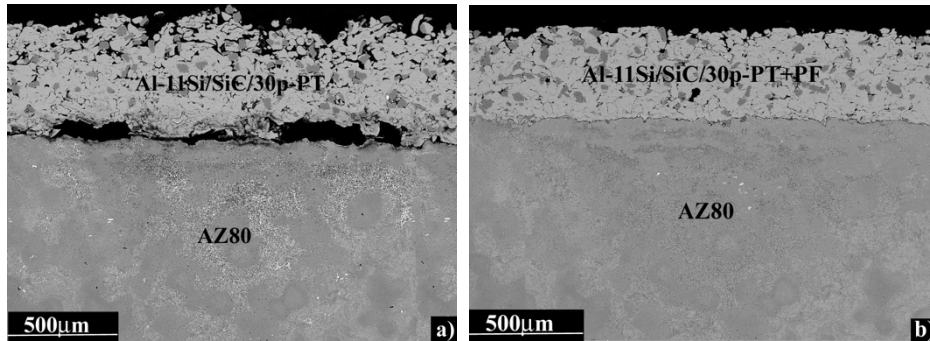


Fig. 4. Morfología MEB de la sección transversal de los recubrimientos Al-11Si/SiC/30p sobre la aleación AZ80 después de 28 días de exposición en una atmósfera de 98% HR a 50°C.

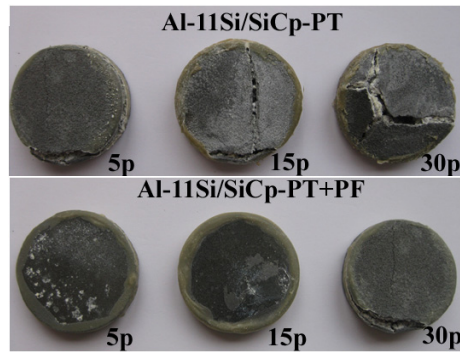


Fig. 5. Apariencia superficial de los recubrimientos ensayados después de 4-7 días de exposición en niebla salina (5% NaCl a 35°C).

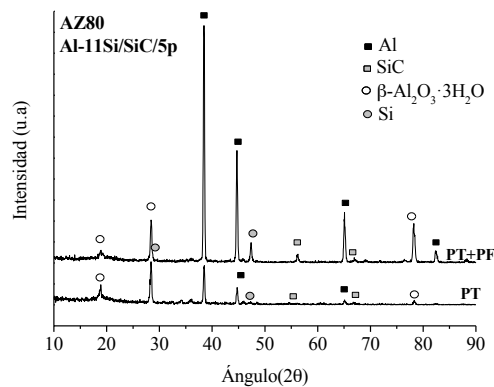


Fig. 6. Difractogramas de rayos X de incidencia rasante (1°) de la aleación AZ80 con recubrimientos Al-11Si/SiC/5p después de 28 días de exposición en la atmósfera de elevada HR.

#### 4. CONCLUSIONES

1. Los recubrimientos Al-11Si/SiCp-PT revelan un elevado grado de porosidad con pobre contacto entre las partículas de Al-11Si y SiC. El tratamiento posterior mediante la aplicación de una presión en frío de 32 MPa reduce el número de poros interconectados produciendo un recubrimiento más homogéneo y compacto con mejor adherencia entre las partículas.
2. En ambientes de elevada humedad todos los recubrimientos muestran un bajo grado de corrosión con formación de bayerita en la capa exterior del recubrimiento. Los recubrimientos PT, con mayor grado de porosidad, muestran ligeros signos de corrosión galvánica en las intercaras recubrimiento/substrato. Este fenómeno se reduce drásticamente al reducir la porosidad en los recubrimientos PT+PF.
3. Los recubrimientos expuestos a la acción de niebla salina muestran una elevada velocidad de corrosión asociada a la acumulación de productos de corrosión en las intercaras recubrimiento/substrato. El crecimiento de los productos de corrosión origina tanto el agrietamiento como el desprendimiento de los recubrimientos después de 4-7 días de exposición.
4. La adición de SiCp a los recubrimientos aumenta su permeabilidad, siendo su efecto negativo más notable en niebla salina debido a la mayor agresividad de este medio en comparación con el ambiente de elevada humedad.

#### AGRADECIMIENTOS

Los autores expresan su gratitud al MCYT (Proyecto MAT2009-09845-C02-01) y la Comunidad de Madrid (Proyecto S2009/MAT-1585) por la financiación de este trabajo.

#### REFERENCIAS

- Friedrich, H., Schumann, S. (2001). Research for a “new age of magnesium” in the automotive industry. *J. Mater. Process. Technol.* 117, pp. 276-281.
- Kurze, P. (2006). Magnesium Technology, Metallurgy, Design Data, Applications. H. Friedrich, B.L. Mordike (Eds.). Springer-Verlag Berlin, Germany. pp. 431-468.
- Wielage, B., Grund, T., Pokhmurska, H., Rupprecht, C., Lampke, T. (2008). Tailored surfaces by means of thermal spraying and post-treatment. *Key Eng. Mater.* 384, pp. 99-116.
- Pokhmurska, H., Wielage, B., Lampke, T., Grund, T., Student, M., Chervinska, N. (2008). Post-treatment of thermal spray coatings on magnesium. *Surf. Coat. Technol.* 202 pp. 4515-4524.
- Pardo, A., Casajús, P., Mohedano, M., Coy, A.E., Viejo, F., Torres, B., Matykina, E. (2009). Corrosion protection of Mg/Al alloys by thermal sprayed aluminium coatings. *Appl. Surf. Sci.* 255, pp. 6968-6977.

## **Corrosión en atmósferas húmedas y salinas del material compuesto AZ92/SiCp recubierto por oxidación electrolítica con plasma**

**R. Arrabal, A. Pardo, M.C. Merino, M. Mohedano, P. Casajús, E. Matykina,**

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

**P. Skeldon, G.T. Thompson,**

Corrosion and Protection Centre, School of Materials, The University of Manchester, Manchester, M13 9PL, United Kingdom

**S. Merino**

Departamento de Fisión Nuclear. Av. Complutense 22, 28040, Madrid, España

### **RESUMEN**

Se ha estudiado la efectividad contra la corrosión en atmósferas húmedas y salinas de recubrimientos obtenidos por oxidación electrolítica con plasma (OEP) sobre aleaciones pulvimetalúrgicas de magnesio AZ92 reforzadas con distintas fracciones de partículas de carburo de silicio (SiCp). En los materiales compuestos sin tratar, el proceso de corrosión comienza alrededor de las inclusiones de Al-Mn progresando gradualmente mediante un proceso de corrosión generalizada sin que se produzcan pares galvánicos intensos entre la matriz de  $\alpha$ -Mg y el refuerzo SiCp. Los recubrimientos, de un espesor aproximado de 65  $\mu\text{m}$ , están constituidos por  $\text{MgO}$ ,  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  y partículas de refuerzo que mejoran significativamente la dureza del recubrimiento. Un aumento de la proporción de refuerzo reduce el espesor final del recubrimiento y mejora ligeramente el comportamiento a la corrosión. Así mismo, se ha detectado que los mecanismos de corrosión que afectan a las muestras tratadas mediante OEP son fundamentalmente ataque localizado por picadura en niebla salina e hidratación de la capa externa del recubrimiento tanto en atmósferas húmedas como salinas.

### **1. INTRODUCCIÓN**

La demanda de materiales de menor densidad y mayores propiedades mecánicas, especialmente en la industria automovilística, ha favorecido el desarrollo de los materiales compuestos de matriz metálica, como por ejemplo los materiales de Mg reforzados con partículas de SiC (SiCp), que presentan un relativo bajo coste y elevada resistencia específica (Tiwari 2007). El principal problema que presentan los materiales compuestos de matriz de Mg, para su utilización en aplicaciones estructurales, es su pobre comportamiento a la corrosión, ya que las intercaras matriz/SiCp suelen actuar como sitios preferentes de ataque por corrosión (Rong-Chang 2006)). Para mejorar tanto la resistencia a la corrosión como al desgaste, se puede utilizar la técnica de oxidación electrolítica por plasma (OEP) (G.E. Thompson 2007). La característica principal de este método es la formación de recubrimientos a elevados voltajes que provocan descargas locales sobre la superficie facilitando la formación de fases que

normalmente se forman a elevada temperatura. Para este proceso de anodizado de los materiales base Mg, se utilizan electrolitos básicos tales como hidróxidos, silicatos, aluminatos, fosfatos y/o aditivos orgánicos (Walsh 2009), debido a la elevada estabilidad del Mg en soluciones alcalinas. Otros electrolitos tales como ácido crómico y fluorhídrico están siendo prohibidos por razones medioambientales (Blawert 2006). En el presente trabajo se avalúa la eficiencia frente a la corrosión de recubrimientos efectuados por OEP sobre materiales compuestos AZ92/SiCp en ambientes húmedos y salinos.

## 2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

*Materiales ensayados.* Los materiales AZ92/SiCp se prepararon mediante mezcla de polvo de la aleación AZ92 (9%Al; 2%Zn; 0,5%Mn-% en masa; Mg balance), con un tamaño de partícula inferior a 100  $\mu\text{m}$ , con polvos de SiCp de 99% de pureza suministrados por Navarro S.A, con estructura  $\alpha$ -SiC 6H y un tamaño promedio de partícula de 52  $\mu\text{m}$ . La mezcla se realizó en un molino de bolas a 200 rpm durante 2h. Posteriormente, se procedió a la compactación isostática en frío de la mezcla de polvos, aplicando una presión de 220 MPa durante 5 min y posterior extrusión en caliente a 325 °C. De esta forma se prepararon los materiales compuestos de matriz AZ92 reforzados con 5 y 10% en volumen de SiCp (AZ92/SiC/5p y AZ92/SiC/10p). Como material de referencia se utilizó la aleación AZ92 preparada de la misma forma (AZ92/SiC/0p).

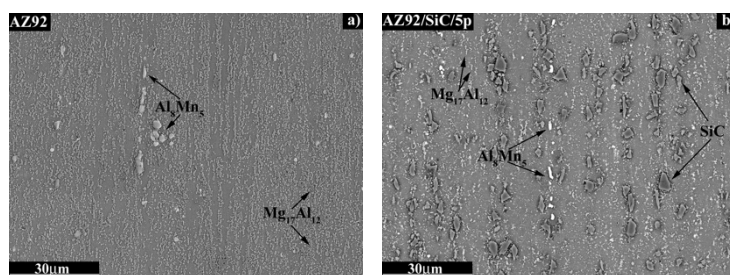
*Tratamiento OEP.* La preparación de las superficies a tratar se efectuó mediante desbaste con papel de SiC hasta grado P1200 usando agua como lubricante, desengrasado con etanol, lavado con agua desionizada y secado con aire caliente. El área de trabajo fue de 2  $\text{cm}^2$ . El tratamiento OEP fue realizado a 350  $\text{mA cm}^{-2}$  (corriente eficaz) y 50 Hz con una onda cuadrada (relación de densidad de corriente positiva a negativa  $j_p/j_n = 0.5$ ). Como electrolito se utilizó 0.05 M  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ /0.1 M KOH con agitación durante 60 min en un reactor de vidrio de 1000 ml con camisa de refrigeración. Como cátodo se utilizó un acero inoxidable AISI 304 con unas dimensiones de 7.5 x 15 x 0.3 cm. Las muestras tratadas por OEP fueron lavadas con agua desionizada y secadas con aire caliente.

*Ensayos gravimétricos.* Fueron efectuados usando muestras con un área de exposición de 2  $\text{cm}^2$ . Las muestras se pesaron antes y después de cada ensayo en una balanza con una sensibilidad de  $10^{-5}$  g. Después de cada ensayo las muestras fueron lavadas con alcohol isopropílico, secadas con aire caliente y pesadas de nuevo. El cambio de masa se calculó a partir de la expresión  $(M_f - M_i) / A$  donde  $M_f$  es la masa final  $M_i$  la masa inicial y A el área expuesta al medio agresivo. Los ensayos se hicieron por duplicado para certificar la reproducibilidad de los resultados. Los ensayos en niebla salina se realizaron colgando las muestras mediante un hilo de nylon en una cámara de niebla salina (CCI) operando según la norma ASTM B 117 (5% en masa NaCl y  $35 \pm 1^\circ\text{C}$ ). Las muestras ensayadas fueron secadas con aire caliente y pesadas de nuevo previa eliminación de los restos salinos mediante lavado con agua a 38 °C. Los ensayos en atmósfera de elevada humedad se realizaron en una cámara Dycometal CCK300 exponiendo las muestras durante 28 días a un ambiente de 98% de HR y 50 °C.

*Caracterización de los productos de corrosión y medidas de dureza.* Tanto la microestructura como la naturaleza de los productos de corrosión fueron estudiados mediante microscopia electrónica de barrido (MEB). Las medidas de dureza tanto de los sustratos como de los recubrimientos se efectuaron aplicando una carga de 50 g durante 10 s. Los valores obtenidos representan la media de 10 valores. La composición de los productos de corrosión fue determinada por difracción de rayos X (DRX) de incidencia rasante 1°.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

**3.1 Microestructura.** La Figura 1 muestra las imágenes obtenidas por MEB de los materiales AZ92 y AZ92/SiC/5p. La aleación AZ92/SiC/0p muestra precipitados de los compuestos intermetálicos  $\beta$ -Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> y Al<sub>8</sub>Mn<sub>5</sub> orientados en la dirección de la extrusión. Así mismo, se puede observar que el grado de porosidad es muy bajo. El material compuesto AZ92/SiC/5p presenta las mismas fases además de las partículas SiC. También se puede observar que la distribución de las SiC es bastante uniforme y que el contacto entre la matriz y las partículas reforzantes es excelente.

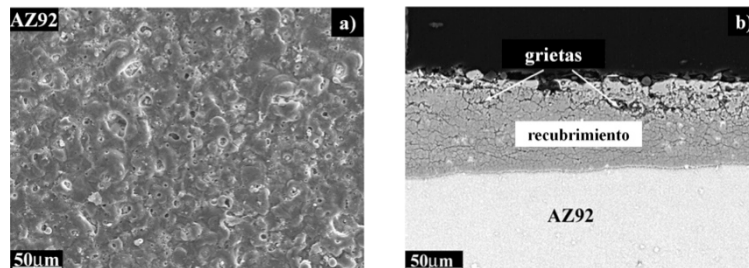


**Fig. 1. Micrografías MEB de la microestructura de los materiales: a) AZ92/SiC/0p y b) AZ92/SiC/5p**

**3.2 Caracterización de los recubrimientos OEP.** La Figura 2a muestra la morfología del recubrimiento para la aleación AZ92 después del tratamiento OEP a 350 mA cm<sup>-2</sup> durante 60 min. El tamaño de poro oscila entre 5 y 10 µm, con un área de porosidad que afecta aproximadamente al 1-3% de la superficie. El examen de las secciones transversales muestra que el espesor del recubrimiento disminuye desde 70 a 62 µm con el aumento de la proporción de partículas reforzantes. La parte interna de los recubrimientos es relativamente densa y la parte externa muestra mayor grado de porosidad y grietas, posiblemente formadas por tensiones térmicas generadas durante el crecimiento del recubrimiento (Figura 2b). El tamaño y densidad de las grietas disminuye con el aumento de la proporción del refuerzo. La adición de SiCp disminuye ligeramente la dureza de la aleación AZ92 debido probablemente a la influencia de SiCp en la textura de la aleación. Para materiales similares (Garcés 2005) han encontrado que la adición de SiCp desarrolla una textura fibrilar en planos {10  $\bar{1}$  0} perpendiculares a la dirección de extrusión y que determinan el comportamiento mecánico de estos materiales (AZ92: 171 HV, AZ92/SiC/5p: 152 HV AZ92/SiC/10p: 146 HV). Las muestras tratadas por OEP presentan una dureza 3-4,4 veces mayor que la que presentan las aleaciones de partida alcanzando valores de 510, 590 y 644 HV, para

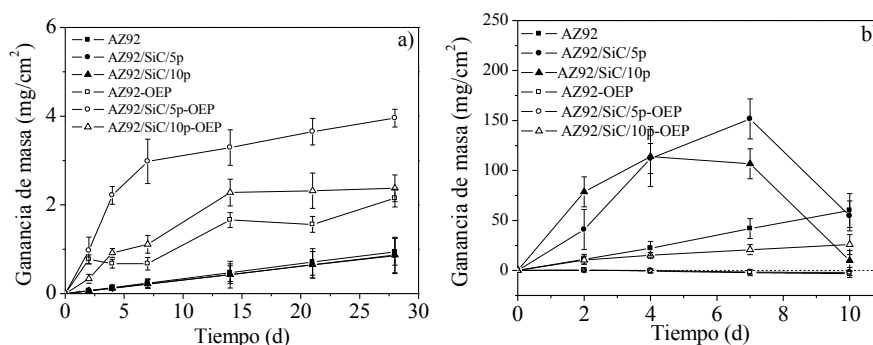


los materiales AZ92, AZ92/SiC/5p y AZ92/SiC/10p respectivamente, debido tanto a la incorporación de partículas reforzantes en los recubrimientos como al elevado grado de densidad de los mismos.



**Fig. 2. a) Micrografía longitudinal del recubrimiento OEP sobre el material AZ92; b) Sección transversal**

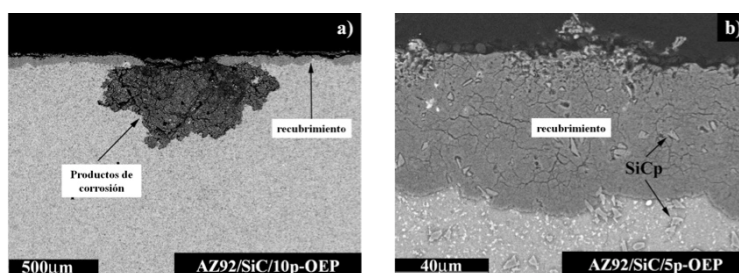
**3.3 Ensayos gravimétricos.** En ambientes de elevada humedad relativa (98% HR a 50°C) los cambios de masa son 2 órdenes de magnitud menores que en niebla salina y la influencia de la adición de SiCp es despreciable. Las muestras tratadas superficialmente por OEP revelan ganancias en masa entre 2 y 4 mg cm<sup>-2</sup> después de 28 días de exposición sin que se detecte un claro efecto del sustrato (Figura 3a). En niebla salina, en general, todos los materiales presentan aumentos de masa asociados a la acumulación de productos de corrosión sobre su superficie (Figure 3b). La aleación AZ92 revela menor ganancia en masa que los materiales compuestos, lo que indica el efecto perjudicial de la adición de SiCp en el comportamiento a la corrosión en niebla salina. Durante los 4-7 primeros días, los materiales AZ92/SiC/5p y AZ92/SiC/10p aumentan de masa gradualmente. A mayores tiempos de exposición la ganancia en masa tiende a disminuir, probablemente debido al desprendimiento parcial de los productos de corrosión favorecido por la adición de SiCp. Las muestras tratadas por OEP revelan cambios de masa lineales con menores ganancias de masa que los materiales sin tratamiento superficial.



**Fig. 3. Variación de masa en función del tiempo de exposición de los materiales ensayados: a) 98% HR y 50 °C y b) niebla salina.**

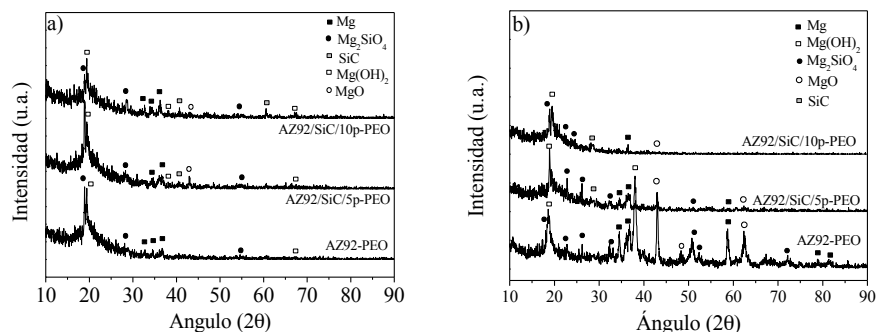


**3.4. Caracterización de las superficies corroídas.** En el material AZ92/SiC/10p con tratamiento OEP después de 10 días de exposición en niebla salina se puede observar la existencia de ataque localizado por picadura (Figura 4a). En el caso de ambientes de elevada humedad relativa, las muestras tratadas por OEP no muestran signos de ataque localizado con formación de picaduras o corrosión en las intercaras recubrimiento/substrato, lo que sugiere que la ganancia en masa determinada debe estar asociada a fenómenos de hidratación de las capa externa del recubrimiento (Figura 4b).



**Fig. 5. Morfología de las muestras después de los ensayos de gravimétricos: a) 10 días en niebla salina; b) 28 días en 98% HR a 50°C.**

La Figura 6 muestra el estudio DRX después de los ensayos de corrosión. Después del ensayo a 98%HR y 50°C y del ensayo en niebla salina se observan picos de los substratos (Mg y SiCp), de los recubrimientos (MgO y  $Mg_2SiO_4$ ) y de brucita ( $Mg(OH)_2$ ) como principal producto de corrosión.



**Fig. 5. DRX de incidencia rasante (1°) de los materiales con tratamiento OEP: a) 28 días en 98% HR a 50°C y b) 10 días en niebla salina.**

#### 4. CONCLUSIONES

1. La adición de SiCp a la aleación de magnesio AZ92 disminuye ligeramente la resistencia a la corrosión de estos materiales en niebla salina. Procesos de corrosión galvánica entre la matriz y el refuerzo parecen poco probables y el grado de corrosión detectado debe asociarse a varios factores tales como heterogeneidades en las intercaras

matriz/SiCp o desprendimientos de la capa de corrosión. En alta humedad el efecto del refuerzo es despreciable.

2. Los recubrimientos efectuados por OEP presentan dos zonas diferenciadas, una barrera de MgO densa, compacta y de escasa porosidad adyacente al sustrato y otra exterior más porosa. La dureza de esta capa de oxidación hace que estos materiales mejoren potencialmente su resistencia al desgaste. A partir tanto de las medidas de microdureza como del estudio por MEB de las secciones transversales, se deduce que la adición de SiCp aumenta la dureza y reduce el tamaño de las grietas de la región exterior del recubrimiento, debido probablemente al menor espesor de los recubrimientos AZ92/SiCp o al aumento de la resistencia a la fractura o al choque térmico debido a la adición del refuerzo.

3. Las muestras tratadas por OEP muestran mejor comportamiento a la corrosión que las no tratadas, sin embargo, el recubrimiento se degrada por corrosión localizada por picadura en niebla salina. En ambientes de elevada humedad, los recubrimientos muestran una elevada resistencia a la corrosión, mostrando signos de hidratación en la capa externa después de 28 días de ensayo.

#### AGRADECIMIENTOS

Los autores expresan su gratitud al MCYT (Proyecto MAT2009-09845-C02-01) y la Comunidad de Madrid (Proyecto S2009/MAT-1585) por la financiación de este trabajo. Raúl Arrabal agradece al MICINN la financiación recibida a través del subprograma Ramón y Cajal (RYC-2008-02038).

#### REFERENCIAS

- BLAWERT, C., DIETZEL, W., GHALI, E., SONG, G. (2006). Anodizing treatments for magnesium alloys and their effect on corrosion resistance in various environments. *Adv. Eng. Mater.* 8, pp. 511–533.
- GARCÉS, G. PÉREZ, P. ADEVA, P. (2005). Effect of the extrusion texture on the mechanical behaviour of Mg–SiCp composites. *Scripta Mater.* 52, pp. 615–619.
- RONG-CHANG, Z., JIN, HUANG Z., WEI-JIU, DIETZEL, W., KAINER, K. U., BLAWERT, C., WEI KE., (2006). Review of studies on corrosion of magnesium alloys. *Trans. Nonferrous Met. China.* 16, pp. s763-s771
- TIWARI, S., BALASUBRAMANIAM, R., MGUPTA. (2007). Corrosion behaviour of SiC reinforced magnesium composites. *Corrosion Science* 49, pp. 711-725.
- THOMPSON, G.E., MONFORT, F., MATYKINA, E., BERKANI, A., SKELDON, P. (2007). Coating generation by spark anodizing of light alloy. *Corros. Rev.* 25, pp. 631–650.
- WALSH, F.C., LOW, C.T.J., WOOD, R.J.K., STEVENS, K.T., ARCHER, J., POETON, A.R., RYDER, A. (2009). Plasma electrolytic oxidation (PEO) for production of anodized coatings on lightweight metal (Al, Mg, Ti) alloys, *Trans. Inst. Met. Finish.* 87, pp. 122–135.

## **Procesamiento y caracterización de recubrimientos nanocomposites Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mediante codeposición asistida por goteo**

**M. Díaz, E. García, J.A. Díez**  
Fundación CIDETEC, San Sebastián, España

### **RESUMEN**

Una de las vías para mejorar las propiedades mecánicas y de resistencia a la corrosión de los recubrimientos de Ni procesados por técnicas electroquímicas consiste en la incorporación de nanopartículas cerámicas a la matriz de Ni para formar un recubrimiento composite. Con objeto de garantizar una adecuada incorporación de partículas cerámicas a los recubrimientos, en los últimos años, se han venido investigando diversos métodos, fundamentalmente basados en el empleo de aditivos. Sin embargo, los aditivos pueden provocar bajo ciertas condiciones problemas como inestabilidad del electrolito, reacciones químicas indeseables o fragilidad de los depósitos, además de requerir procesos rigurosos y complejos para controlar su concentración en los baños.

Como alternativa al uso de aditivos, en este trabajo, se han procesado recubrimientos nanocomposites Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sobre muestras de acero de bajo contenido en carbono mediante una novedosa técnica denominada codeposición asistida por goteo (DDC). Para ello se han empleado baños electrolíticos de tipo Watts sin aditivos. Con fines comparativos, se han fabricado también recubrimientos de níquel puro así como recubrimientos composites Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> procesados mediante una técnica más convencional de codeposición (SCD).

La técnica DDC se basa en la adición de gotas extraídas de un baño de Ni Watts con nanopartículas, en este caso de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, en una celda electrolítica conteniendo un segundo baño de Ni Watts donde se lleva a cabo la electrodeposición de níquel simultáneamente a la incorporación de las nanopartículas. En este trabajo, las gotas se añadieron una a una sobre la posición de un cátodo de acero de bajo contenido en carbono emplazado horizontalmente en una celda electrolítica. Se ha investigado la influencia de la frecuencia de goteo en las características de los recubrimientos composites generados.

Los resultados obtenidos muestran que a medida que se incrementa la frecuencia de goteo, la morfología superficial de los recubrimientos fabricados vía DDC cambia, reduciéndose el tamaño de grano y modificándose la textura cristalográfica de la matriz de Ni desde una orientación preferencial (200) para el Ni puro hacia una textura más aleatoria para recubrimientos procesados utilizando frecuencias de goteo intermedias. Adicionalmente, se ha observado que los valores de microdureza y de resistencia al

desgaste y a la corrosión de los recubrimientos composites generados aumentan gradualmente, a medida que se incrementa la frecuencia de goteo, hasta alcanzarse un máximo para valores intermedios de la frecuencia de goteo. En estas condiciones, las propiedades obtenidas mediante la técnica DDC mejoran a las obtenidas mediante la técnica SCD.

## **Producción y caracterización de una aleación Al-Si7Mg0.3 reforzada con partículas de TiB<sub>2</sub> fabricadas por síntesis autopropagada a alta temperatura**

**P. Egizabal, M. García de Cortázar, M. Merchán**

Fundación Tecnalia Research & Innovation, Unidad de fundición y siderurgia.  
Mikeletegi Pasealekua 2, E-20009 Donostia-San Sebastián

### **RESUMEN**

Se detallan los resultados de un estudio de fabricación y caracterización de una aleación reforzada AlSi7Mg0.3+ 3% en peso de partículas de TiB<sub>2</sub> obtenidas a través del proceso de síntesis autopropagada a alta temperatura (SHS). El material compuesto se caracterizó desde el punto de vista microestructural y de resistencia mecánica y se comparó con la aleación sin reforzar. Los resultados muestran que las partículas tienen una influencia favorable en la reducción del tamaño de grano y en una mejor distribución de la porosidad dando como resultado un material con mejor resistencia a la tracción.

### **1. INTRODUCCIÓN**

Los sectores industriales relacionados con el transporte reclaman materiales ligeros y de altas prestaciones para la reducción del consumo de combustible de los futuros modelos de aviones y automóviles. Los materiales compuestos de matriz metálica (MCM) reforzados con partículas cerámicas son considerados como una opción factible debido a la posibilidad de procesarlos con equipos convencionales, el menor coste de la materia prima y la posibilidad de obtener materiales isótropos con una óptima combinación de propiedades [Chawla et al. 2001, Miracle et al. 2005]. Por su parte las partículas de diboruro de titanio (TiB<sub>2</sub>) exhiben propiedades de dureza, rigidez y estabilidad química y térmica muy interesantes para su aplicación en MCM. La buena mojabilidad, estabilidad química y la calidad de la intercara entre las partículas de TiB<sub>2</sub> y la matriz de aluminio y la compatibilidad cristalográfica contribuyen a un incremento de su resistencia mecánica y tribológica (Lee et al. 2001, Kuruvilla et al. 1990, Taghiabadi et al. 2003).

Tradicionalmente los MCM reforzados con partículas han sido fabricados por diversos procesos tales como la pulvimetalurgia, deposición, aleación mecánica y diversos procesos de fundición como la forja líquida. Estos procesos se han basado principalmente en la incorporación de partículas cerámicas formadas previamente por otras tecnologías y suelen presentar problemas de baja mojabilidad con la matriz de aluminio. El coste del material finalmente obtenido es también demasiado elevado para sectores como la automoción o aeronáutico. Debido a ello en los últimos años se están

desarrollando diversas tecnologías en las que las partículas cerámicas se generan in situ en presencia de aluminio puro o la propia aleación seleccionada para la fabricación del material compuesto. Las tecnologías más utilizadas son la oxidación dirigida metal/metal (DIMOX), dispersión exotérmica (XD), la infiltración gaseosa reactiva, la síntesis asistida por sales fundentes y la síntesis autopropagada a alta temperatura (Miracle et al. 2001, Mandal et al. 2008, Tjong et al. 2000).

Existen referencias bibliográficas sobre MCMM fabricadas por procesos in situ de aleaciones de aluminio reforzadas con partículas de  $\text{TiB}_2$  con contenidos de hasta el 40% y tamaños de partículas desde 50 nanómetros hasta 2 micras por SHS. Estos trabajos están centrados principalmente en aspectos de microestructura y optimización de los parámetros de procesamiento pero existen pocas referencias que aborden el tema de la relación entre la fabricación, microestructura y propiedades de los materiales compuestos fabricados in situ por SHS. (Jha et al. 1997, Wang et al. 1999, Miller et al. 1990, Bhanu Prasad et al. 2002)

En el presente trabajo se prepararon muestras de un material compuesto formado por la aleación Al-Si7Mg0.3 con un 3% de partículas de  $\text{TiB}_2$  combinando la tecnología SHS con el proceso de fundición convencional de colada por gravedad. Una vez optimizado el proceso de mezcla de las partículas se obtuvieron muestras que fueron caracterizadas desde el punto de vista microestructural, propiedades a tracción y comportamiento frente al desgaste

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

La producción de las muestras de Al-Si7Mg0.3 +  $\text{TiB}_2$  finales se llevó a cabo en dos etapas. En primer lugar se formó un compuesto formado por Al puro y un 70% de partículas de  $\text{TiB}_2$  por medio de SHS. Se mezclaron polvo de aluminio, titanio y boro como elementos de partida. Una vez mezclados se prensaron en frío para formar unas preformas de forma cilíndrica 25mm de diámetro y 30mm de altura y hasta 55% de su densidad teórica. Posteriormente se colocaron en el reactor de SHS para llevar a cabo la reacción bajo atmósfera inerte utilizando una espira de tungsteno para la fase de ignición. El Ti y el B reaccionan de manera altamente exotérmica hasta conseguir la fusión del polvo de aluminio que no toma parte directa en la reacción. Sin embargo se consigue que las partículas de  $\text{TiB}_2$  queden recubiertas de aluminio. Las partículas generadas in situ presentan una óptima mojabilidad con el aluminio lo que facilita su posterior incorporación a la aleación seleccionada.

La segunda etapa consiste en la adición de las partículas a la matriz de aluminio. La aleación seleccionada es una aleación Al-Si7Mg0.3 comercial con una composición de 7,43% Si, 0,12% Fe, 0,01% Cu, 0,31% Mg, 0,01% Ti, 0,01 de Zn y resto de aluminio. Para ello se utiliza una sal de  $\text{K}_3\text{AlF}_6$  con el objeto de reducir la energía interfacial entre la matriz y el refuerzo y eliminar la capa superficial de alúmina en la matriz fundida. Después de un período de 30 minutos a 800°C se limpia la superficie del metal fundido y se cuela el material compuesto en un molde metálico para la obtención de muestras para su caracterización. Se fabricaron muestras con contenidos de  $\text{TiB}_2$  de hasta el 3% que fueron caracterizadas posteriormente.

El material así obtenido fue tratado térmicamente por medio de un tratamiento de solución a 540°C durante 8 horas, temple en agua y envejecimiento artificial a 150°C durante 4 horas

Las muestras fueron posteriormente analizadas por microscopio electrónico de barrido equipado con EDS para la identificación química de las diferentes fases.

A fin de determinar las propiedades mecánicas del material y poder compararlas con datos obtenidos con muestras de la aleación sin reforzar se llevaron a cabo ensayos de tracción en un equipo INSTRON 3382 a una velocidad de deformación de  $10^{-3} \text{ s}^{-1}$ . La figura 1 muestra las dimensiones y geometría de las probetas de tracción.

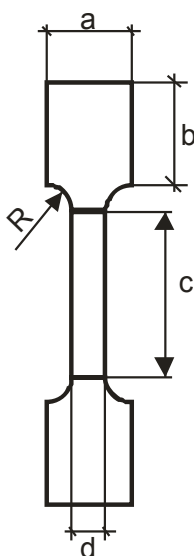


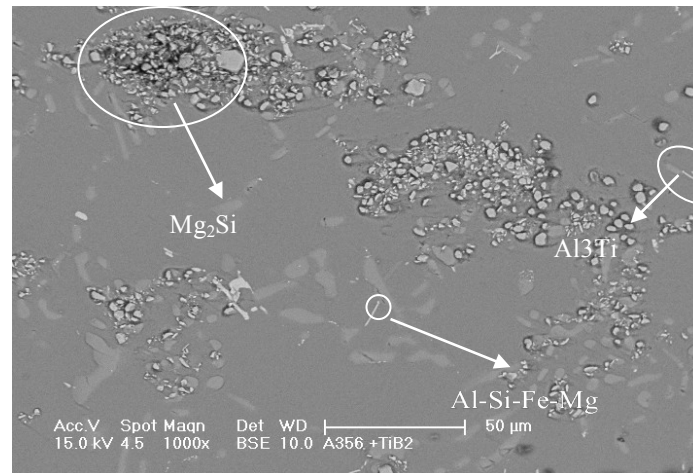
Fig. 1. Esquema de las probetas de tracción

### 3. RESULTADOS Y DISCUSION

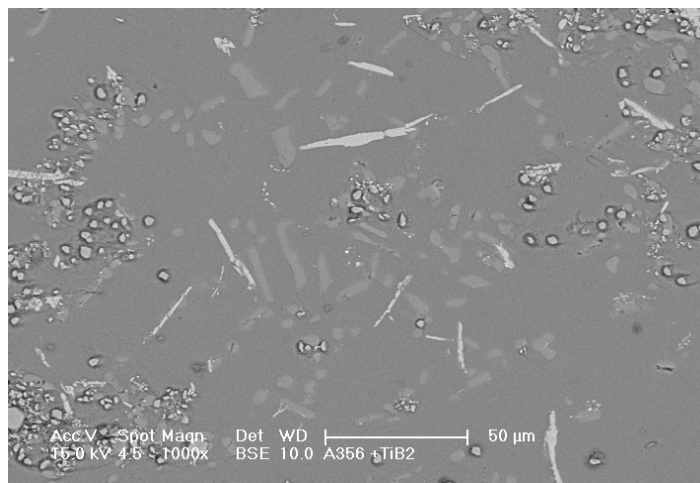
La microestructura del material compuesto A356+6%TiB<sub>2</sub> se muestra en las figuras 2-3 que corresponden a dos muestras diferentes. Se aprecia la presencia de aglomeraciones de partículas de TiB<sub>2</sub> que tienden a formarse en la frontera de los granos de aluminio junto con otras fases compuestas por Al, Si-Fe y Mg. Las partículas aparecen distribuidas en toda la muestra de manera uniforme. Las partículas presentan una morfología de placas hexagonales propias del refuerzo TiB<sub>2</sub> con una distribución de tamaños homogénea en el rango entre 1 y 5 micras.

Además de las partículas de TiB<sub>2</sub> se diferencian las fases típicas de la aleación hipoeutéctica, con el silicio eutéctico formando una estructura fibrosa de color más claro que la matriz de aluminio, partículas de Mg<sub>2</sub>Si oscuras que aparecen también en las fronteras de los granos ligadas a las partículas de TiB<sub>2</sub> y diferentes fases con hierro en forma de fases aciculares muy finas. También se aprecia la presencia de fases Al<sub>3</sub>Ti en forma de bastones rectangulares en el centro de la imagen. La porosidad de las

muestras es prácticamente nula e inferior a la apreciada en las muestras sin reforzar. En la figura 3 se muestra una región de otra muestra diferente en la que parece haber una mayor presencia de fases aciculares con hierro aunque la estructura es similar a la de la muestra anterior.



**Fig. 2.** Micrografía del material compuesto Al-Si7Mg0.3 + 3% en peso de TiB<sub>2</sub>



**Fig. 3.** Detalle de una región del material compuesto Al-Si7Mg0.3 + 3% en peso de TiB<sub>2</sub> con mayor presencia de fases ricas en hierro

La tabla 1 presenta los resultados de los ensayos de tracción realizados sobre la aleación Al-Si7Mg0.3 con y sin refuerzo y después del tratamiento térmico T6. Las cifras entre paréntesis muestran la desviación estándar obtenida a través de la media de los resultados obtenidos con cinco muestras.



Material	E (Gpa)	s <sub>y</sub> (Mpa)	s <sub>UTS</sub> (Mpa)	Elongation (%)
Al-Si7Mg0.3 + TiB <sub>2</sub> -T6	73,7 (2,1)	260.4 (4,2)	274 (3,6)	0.65 (0,08)
Al-Si7Mg0.3-T6	72.4 (2,5)	185 8( 3,1)	230 (4,4)	3.5 (0,8)

**Tabla 1: Resultados del ensayo de tracción**

El material compuesto muestra una mejora de propiedades a temperatura ambiente con respecto al material sin reforzar aunque los valores de la ductilidad son menores como cabe esperar debido a la presencia de las partículas. En el caso de la resistencia a tracción el material compuesto presenta un incremento del 40% en el límite elástico y un 18% en el caso de la resistencia a tracción. El módulo elástico sólo aumenta un 1,8%. Estos datos coinciden con datos bibliográficos de trabajos realizados con el mismo refuerzo para aleaciones de aluminio en los que se añaden partículas en rangos comprendidos entre el 1 y el 10%. (Mandal et al. 2008, Tjong et al. 2000). El análisis microestructural coincide con las conclusiones de otros autores en cuanto a los mecanismos de refuerzo principales que presentan los materiales compuestos de matriz metálica. Las partículas de TiB<sub>2</sub> actúan como afinadores de grano, la diferencia del coeficiente de expansión térmica con el de la matriz de Al-Si7Mg0.3 crea un aumento de la densidad de dislocaciones durante la solidificación para compensar las tensiones creadas durante la misma y la microestructura del material compuesto presenta poros de menor tamaño y distribuidos más homogéneamente.

#### 4. CONCLUSIONES

El proceso de fabricación basado en la fabricación de partículas de TiB<sub>2</sub> por SHS y su incorporación a aleaciones de aluminio fundido empleado en el presente trabajo resulta efectivo para conseguir materiales compuestos de matriz metálica reforzados con partículas que presentan propiedades mecánicas superiores a las de la aleación base.

Se han podido fabricar muestras con una distribución homogénea de partículas aunque se constata la tendencia a formar aglomeraciones en la zonas de la frontera entre granos de aluminio.

La adición de un 3% de partículas de TiB<sub>2</sub> proporciona incrementos en la resistencia a tracción y límite elástico de entre el 20 y el 40%. Al mismo tiempo la presencia de partículas conlleva una disminución de la ductilidad del material.

#### REFERENCIAS

BHANU PRASAD V.V., BHAT B.V.R., MAHAJAN Y.R., RAMAKRISHNAN P. (2002). Structure-/property correlation in discontinuously reinforced aluminium matrix composites as a function of relative particle size ratio. *Materials Science and Engineering A337*, pp. 179-/186.

- CHAWLA N., SHEN Y-L. (2001). Mechanical behaviour of particle reinforced metal matrix composites. *Advanced engineering materials* 3, No. 6. pp. 357-370.
- JHA A., DOMETAKIS C. (1997). The dispersion mechanism of  $TiB_2$  ceramic phase in molten aluminium and its alloys. *Materials design* 18,4-6, pp. 297-301.
- KURUVILLA A.K., PRASAD K.S., BHANUPRASAD V.V., MAHAJAN Y.R. (1990). Microstructure/property correlation in Al/ $TiB_2$  Composites. *Scripta Materialia* 24, pp. 873-878.
- LEE K.L., LU L., LAI M.O. (2001). In situ stir cast Al- $TiB_2$  composite: processing and mechanical properties. *Material Science and Technology*, Vol. 17, pp 201-206.
- MANDAL A., CHAKRABORTY M., MURTY B.S. (2008). Ageing behaviour of A356 alloy reinforced with *in-situ* formed  $TiB_2$  particles. *Materials Science and Engineering A* 489, pp. 220-226.
- MILLER W.S., HUMPHREYS F.J. (1990). Strengthening mechanisms in metal matrix composites. Fundamental relationships between microstructure & mechanical properties of metal matrix composites. Edited by P.K. Law and M.N. Gunger. The Minerals, metals and materials society.
- MIRACLE D. B. (2001). Aeronautical applications of Metal-Matrix composites. *ASM Handbook Volume 21: Composites*, pp. 1043- 1049.
- MIRACLE, D.B. (2005). Metal matrix composites – From science to technological significance. *Composites Science and Technology* 65, pp. 2526-2540.
- TAGHIABADI R., MAHMOUDI M., EMAMY GHOMY M. CAMPBELL J. (2003). Effect of casting techniques on tensile properties of cast aluminium alloy (Al-Si-Mg) and  $TiB_2$  containing metal matrix composite. *Materials Science and Technology*, Vol.19, pp. 497-502.
- TJONG S.C., MA Z.Y. (2000). Microstructural and mechanical characteristics of in situ metal matrix composites. *Materials Science and Engineering*, Nos. 3-4, pp. 49-113.
- WANG X., BRYDSON R., JHA A., ELLIS J. (1999). Microstructural analysis of Al alloys dispersed with  $TiB_2$  particulate for MMC applications. *Journal of Microscopy*, 196, pp. 137-145.

## **Estudio de la microestructura y propiedades de una aleación Al-Cu4Mg1 reforzada con 3% de partículas de carburo de titanio (TiC)**

**A. Torregaray, P. Jimbert, T. Guraya,**

Meatz eta Metalurgi Ing. eta Materialen Zientziaren Saila. Dept. Ing. Minera y Metalúrgica y Cinecia de los Materiales. Escuela Universitaria de Ingeniería Técnica Industrial – Bilboko Industria Ingeniaritza Teknikoko Unibertsitate Eskola, Bilbao, España.

**P. Egizabal, M. Merchán**

Fundación Tecnalia, Unidad de Fundición y Siderurgia, Donostia-San Sebastián, España.

### **INTRODUCCIÓN**

La industria del transporte necesita aleaciones metálicas ligeras que mejoren las prestaciones de las aleaciones actuales para poder afrontar los retos de la reducción del consumo de combustible y el desarrollo del vehículo eléctrico. Los materiales compuestos de matriz metálica reforzados con partículas se están posicionando como una de las alternativas más interesantes por su excelente relación de propiedades y coste para aplicaciones donde la resistencia al desgaste y altas temperaturas es fundamental. El presente trabajo presenta detalles del proceso de fabricación del material y la caracterización microestructural de una aleación de Al-Cu4Mg1 reforzada con 3% de partículas de carburo de titanio TiC fabricadas en un proceso in situ. Se ha realizado un análisis de la microestructura del material por microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido y se han medido sus propiedades mecánicas por medio de la medición de la microdureza Vickers. Los resultados muestran una microestructura con una distribución homogénea de las partículas y un afinamiento del tamaño de los granos que se traduce en una mejora de la resistencia mecánica y módulo elástico aunque se detecta la presencia de aglomeraciones de partículas en la frontera de los granos y la presencia de TiAl<sub>3</sub> en forma de fases rectangulares de entre 15-20 micras de tamaño.

### **PARTE EXPERIMENTAL**

El material analizado ha sido fabricado en dos fases. En una primera fase se han sintetizado las partículas de TiC por medio de la síntesis autopropagada a alta temperatura. Se han mezclado polvos de Al, Ti y C en proporciones determinadas para obtener un material Al/TiC que posteriormente ha sido añadido primeramente al aluminio puro y posteriormente a la aleación Al-Cu4Mg1 mediante un proceso de stir casting.

### **RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

El análisis sobre las muestras Al/TiC se ha centrado en el estudio de la interfase entre las partículas y el Al y el análisis de posibles reacciones entre el Al y las partículas de TiC. Se ha constatado que no se produce formación de carburos Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> aunque las

muestras presentaban la presencia de otras fases como el  $\text{TiAl}_3$ . Las muestras del material compuesto Al-Cu4Mg1/ TiC (3% en peso) se han caracterizado por medio de microscopía óptica y SEM. El análisis microscópico revela una distribución relativamente homogénea del refuerzo en el material aunque se detectan aglomeraciones de partículas en algunas regiones. Existe una mayor concentración de partículas en la región intergranular donde aparece asociado a la fase  $\text{Al}_2\text{Cu}$  y  $\text{TiAl}_3$ . La comparación con la aleación Al-Cu4Mg1 muestra una significativa reducción del tamaño de grano y la ausencia de microrrechupes y poros de tamaño micrométrico.

## INTRODUCTION

The transport industry is demanding new alloys with improved performance capabilities in order to comply with the challenges of the reduction of fuel consumption and those posed by the development of electrical vehicles. Metal matrix composites (MMC) reinforced with particles are seen as one of the most promising alternatives to conventional light alloys due to the excellent balance of properties and cost and the improved strength at high temperatures and wear resistance.

The present work provides the details on the development and results of the microstructural analysis of an Al-Cu4Mg alloy reinforced with 3 wt. % of titanium carbide (TiC) produced through an in-situ process. Optical microscopy, scanning electron microscopy and Vickers indentation measurements have been carried out in order to analyse the interaction between the reinforcing particles and the Al-Cu matrix. Results show that particles are relatively homogeneously distributed in the matrix and that they present a grain refining effect. Mechanical properties get improved with respect to the non-reinforced Al-Cu4Mg alloy even though some particle agglomerations and the presence of rectangular  $\text{TiAl}_3$  particles with a size of between 15-20  $\mu\text{m}$  has been detected in the reinforced alloy.

## EXPERIMENTAL PART

The composite material has been produced in two phases. Firstly the TiC particles have been produced through the Self propagating High temperature Synthesis (SHS) route. Al, Ti and C powders have been mixed in a determined ratio in order to obtain the Al/TiC alloy that has been subsequently added to both pure aluminium and the Al-Cu4Mg alloy through the stir casting process.

## RESULTS AND DISCUSSION

The analysis of the samples composed of Al/TiC has been focused on the study of the interphase between the particles and the Al matrix and the search of possible chemical reactions and interactions between the Al and TiC. It has been seen that the Al and TiC do not seem to react to form the brittle  $\text{Al}_4\text{C}_3$  phase but the presence of other interactions that lead to the formation of the  $\text{TiAl}_3$  was clear. The Al-Cu4Mg1/ TiC (3 wt. %) has been characterized through optical microscopy and SEM. This analysis shows a relatively homogeneous distribution of the particles within the matrix even though some small particle clusters exist in the grain boundary regions. Furthermore particles appear associated to  $\text{Al}_2\text{Cu}$  y  $\text{TiAl}_3$  phases in those regions. The decrease in the grain size and in the size of microshrinkages and porosity has also been observed in relation to the corresponding non reinforced Al-Cu4Mg1 samples.

## **Influencia del método de fabricación en el comportamiento a corrosión de materiales compuestos AA6061 reforzados con SiCp recubiertas por sol-gel**

**P. Rodrigo, M. Campo, B. Torres, M.D. López**

Dpto. Ciencia e Ingeniería de Materiales, Escuela Superior de Ciencias Experimentales y Tecnología, Universidad Rey Juan Carlos, 28933 Móstoles, Madrid, Spain

### **RESUMEN**

En el presente trabajo se ha estudiado la influencia de la capa de sílice sobre las partículas de SiC en el comportamiento a corrosión de los materiales compuestos fabricados por dos vías: líquida y pulvimetalúrgica. Los materiales compuestos fueron fabricados con una matriz de aluminio AA6061 reforzada con un 20% en volumen de partículas de carburo de silicio (SiCp) sin recubrir y recubiertas con SiO<sub>2</sub> fabricada mediante la técnica sol-gel con un tratamiento térmico a 500°C. El comportamiento a corrosión se ha estudiado mediante ensayos de cámara climática a 50°C y 98% de humedad relativa. Se determinaron las leyes cinéticas que controlan los procesos de corrosión. El análisis microestructural de los productos de corrosión se ha realizado mediante diferentes técnicas de caracterización como difracción de rayos X (DRX) y microscopía electrónica de barrido (SEM). Los resultados han demostrado que los materiales fabricados por vía pulvimetalúrgica presentan ganancias de masa inferiores a los fabricados por vía líquida. La aplicación del recubrimiento sol-gel de SiO<sub>2</sub> sobre el SiC no tienen un efecto significativo en el comportamiento a corrosión aunque si mejora la resistencia interfacial de los materiales. Los productos de corrosión formados durante los ensayos están asociados principalmente a las intercaras matriz/refuerzo.

### **1. INTRODUCCIÓN**

La incorporación del refuerzo cerámico a una aleación de aluminio aporta rigidez y resistencia mecánica, aumentando las propiedades de estas aleaciones ligeras hasta valores similares a los materiales estructurales convencionales como aleaciones férreas. (Akbulut et al. 1997; Lloyd 1994). Debido a estas características, los materiales compuestos de matriz de aluminio reforzados con partículas de SiC han encontrado aplicación en la industria del automóvil, ya que al permitir reducir el peso, su uso disminuye el consumo de combustible y, por tanto, las emisiones de gases contaminantes a la atmósfera (Goñi et al. 2000, Previtali et al. 2008). En la industria aeroespacial, aeronáutica y de defensa donde han tenido un mayor desarrollo, utilizándose en piezas, como las estructuras y módulos electrónicos de los satélites, piezas interiores de las naves espaciales, etc.

Sin embargo, estos materiales presentan algunos inconvenientes, tales como una menor resistencia a la corrosión que la matriz sin reforzar y la formación de Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> durante su

fabricación debido a la reactividad entre la matriz y el refuerzo (Iseki et al. 1984, Lee et al. 1999). El  $\text{Al}_4\text{C}_3$  es muy higroscópico y produce fragilidad en la intercara matriz/refuerzo. Un método para evitar la formación de este  $\text{Al}_4\text{C}_3$  es la aplicación de un recubrimiento protector como la sílice sobre las partículas de SiC (Rams et al. 2004).

El ensayo en cámara climática, como ensayo acelerado de laboratorio, permite estudiar el comportamiento de los materiales en atmósferas húmedas. El aluminio presenta buena resistencia cuando opera en atmósferas húmedas originadas a partir de aguas naturales. Sin embargo, los factores que controlan el grado de resistencia a la corrosión de los materiales expuestos a la atmósfera húmeda originada en una cámara climática dependen de la temperatura de operación, pH, conductividad, disponibilidad del reactivo catódico y concentración de iones agresivos (Tipton 2001)

El objetivo de este trabajo es el estudio del comportamiento frente a la corrosión en ambientes húmedos de materiales compuestos AA6061/SiC/20p fabricados mediante vía líquida y vía pulvimetalúrgica. La influencia de recubrimientos activos de  $\text{SiO}_2$  sobre las partículas de SiC y el tipo de fabricación se ha evaluado mediante ensayos gravimétricos simulados en cámara climática a 50 °C y 98% de humedad relativa (HR).

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

### 2.1. Materiales

Para la fabricación de los materiales compuestos se han empleado polvos de 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. Los refuerzos utilizados fueron partículas de SiC fabricadas por Navarro S.A. con la denominación F-360 y un tamaño medio de 26  $\mu\text{m}$ . Los recubrimientos de  $\text{SiO}_2$  sobre las partículas de SiC se obtuvieron por el método sol-gel utilizando tetraetoxisilano (TEOS) como precursor, etanol como disolvente y agua destilada. La hidrólisis se ha llevado a cabo con pH – ácido y la concentración del sol fue de 204 g/l. Una vez recubiertas las partículas de SiC se secaron a 120 °C y se sometieron a un tratamiento térmico final de 1 hora a 500°C.

### 2.2. Fabricación de materiales compuestos

La fabricación de los materiales compuestos se realizó por dos metodologías. En la primera de ellas se prepararon por fusión pastillas de 13 mm de diámetro y 3 mm de espesor, obtenidas por compactación en frío con una presión de 520 MPa de una mezcla homogénea de los polvos de la aleación de aluminio AA6061 con un 20% de refuerzo, en unos casos de partículas de SiC no recubiertas y en otros con partículas recubiertas con sílice por sol – gel con tratamiento térmico a 500 °C. Sobre las pastillas resultantes se realizaron ensayos de fusión controlados a vacío ( $4 \cdot 10^{-5}$  mbar) a 800 °C durante 30 minutos. Mediante la segunda vía se obtuvieron barras cilíndricas de 8 mm de espesor. Para ello se mezcló polvo de la aleación de aluminio 6061 con un 20% en volumen de SiC, utilizando un molino de bolas convencional con una relación bolas:polvo de 1:1 y con un llenado del 25% del contenedor durante 20 minutos. A continuación se llevó a cabo la extrusión de la mezcla, previamente enlatada, a una temperatura de 400 °C y con un radio de extrusión de 28:1. En la tabla 1 se muestra la denominación y condiciones de fabricación de los materiales ensayados.

Denominación	Aleación	Partículas SiC	Vía de fabricación
6061-SiCp C	6061	sin recubrimiento	líquida
6061-SiCp sol-gel C	6061	recubiertas	líquida
6061-SiCp P	6061	sin recubrimiento	pulvimetalúrgica
6061-SiCp sol-gel P	6061	recubiertas	pulvimetalúrgica

**Tabla 1. Condiciones de fabricación y nomenclatura de los materiales.**

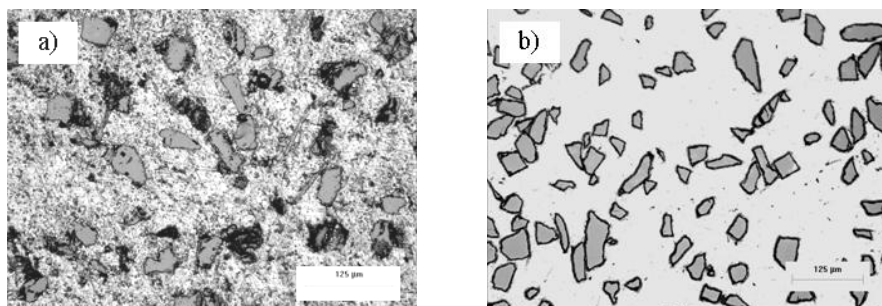
### 2.3. Ensayo de cámara climática

Los ensayos de corrosión se realizaron en una cámara climática con una atmósfera de 98% HR y 50°C a diferentes tiempos. Los ensayos se realizaron en los diferentes materiales fabricados exponiendo un área de 2,5 cm<sup>2</sup>. Las superficies de las muestras fueron preparadas por desbaste hasta papel de grano 600 SiC en medio acuoso. Posteriormente se lavaron con acetona, se secaron y pesaron. Finalizado el tiempo de exposición las muestras se lavaron y secaron para proceder de nuevo a su pesada.

La caracterización de los diferentes materiales compuestos fabricados, así como la morfología e identificación de los productos de corrosión formados se realizó mediante microscopia electrónica de barrido y difracción de rayos X.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

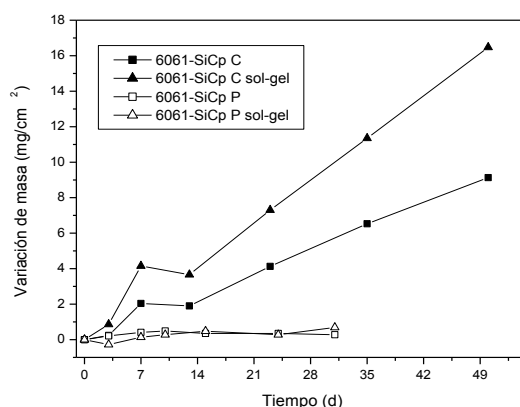
En la figura 1 se muestra la microestructura de los materiales compuestos fabricados antes de realizar los ensayos de corrosión donde se observa que el material compuesto procesado por vía líquida, Figura 1a tiene una mayor porosidad que el material compuesto procesado por vía pulvimetalúrgica. Figura 1b.



**Fig. 1. Microscopia óptica del material compuesto de partida a) fabricado por vía líquida y b) fabricado por vía pulvimetalúrgica.**

La figura 2 presenta la variación de masa en función del tiempo de exposición de los diferentes materiales ensayados en atmósfera húmeda a 50°C y 98% HR. En general, se observan ganancias de masa asociadas a la nucleación y crecimiento de una capa de productos de corrosión. Los materiales fabricados por vía líquida presentan un comportamiento cinético de tipo paraboloidal, presentando cinéticas de tipo parabólico para tiempos inferiores a 13 días y posteriormente un comportamiento lineal (tabla 2). Este comportamiento se asocia a ciclos de crecimiento y desprendimiento de la capa de productos de corrosión. Los materiales con partículas sin recubrimiento sol-gel de SiO<sub>2</sub> presentan un mayor grado de protección. En el caso de los materiales fabricados por vía

pulvimetalúrgica el comportamiento es de tipo parabólico hasta 15 días, produciéndose posteriormente ligeras disminuciones de masa. Por esta vía para los dos materiales compuestos estudiados con y sin sol-gel, se observa un mejor comportamiento a corrosión que para la vía líquida y no se observa una influencia significativa del recubrimiento de  $\text{SiO}_2$  sobre las partículas de SiC). Esta mejora es debida a que el material fabricado por vía pulvimetalúrgica, como se observó en la figura 1, presentaba una menor porosidad.



**Fig. 2. Variación de masa con el tiempo de exposición de los materiales ensayados en atmósferas de 98% HR y 50°C.**

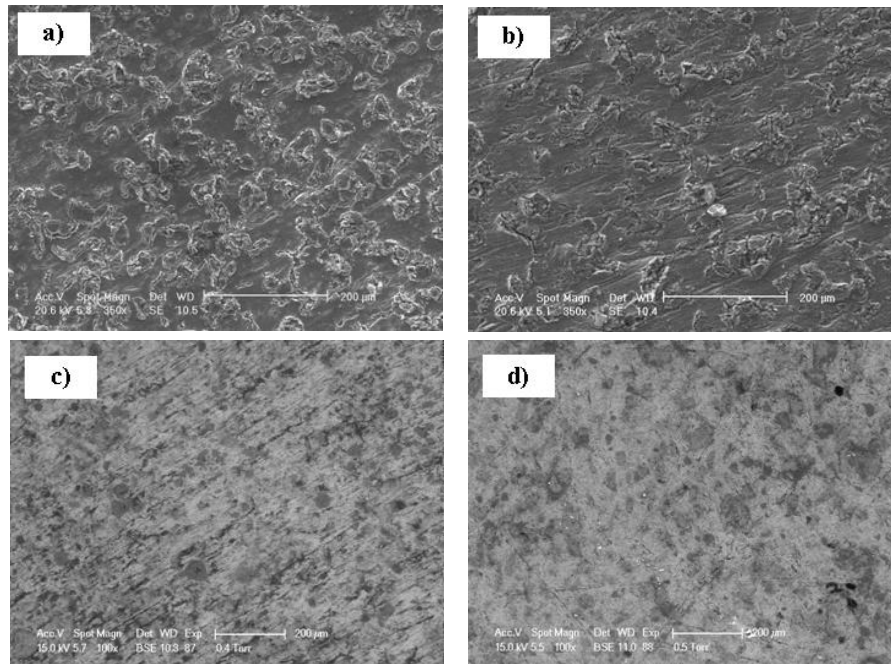
Material	Ley cinética / $y$ ( $\text{mg}/\text{cm}^2$ ), $t$ (d)	R
6061-SiCp C	$y = 0,34t^{0,71}$ ; $t < 13\text{d}$	0,966
	$y = -0,47 + 0,19t$ ; $t > 13\text{d}$	0,998
6061-SiCp sol-gel C	$y = 0,90t^{0,59}$ ; $t < 13\text{d}$	0,965
	$y = -0,74 + 0,34t$ ; $t > 13\text{d}$	0,999
6061-SiCp P	$y = 0,10t^{0,68}$ ; $t < 15\text{d}$	0,968
6061-SiCp sol-gel P	$y = 0,09t^{0,50}$ ; $t < 15\text{d}$	0,961

**Tabla 2. Leyes cinéticas procesos de corrosión en atmósfera de 98% HR y 50°C.**

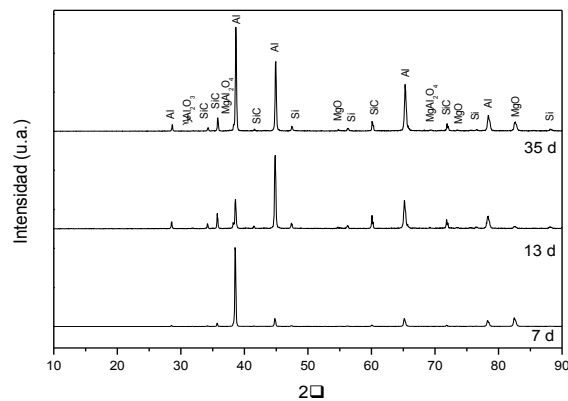
La figura 3 muestra la morfología de las superficies de los materiales ensayados en la atmósfera húmeda. En los materiales fabricados por vía líquida, después de 23 días de exposición en cámara climática, se observa la formación de productos de corrosión principalmente en la zona de intercara matriz/partícula, y en zonas de porosidad debidas al proceso de fabricación (figura 3a y b). En estas zonas se produce la rotura de la capa pasiva de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y la nucleación y crecimiento de una nueva capa de productos de corrosión, que justifica el comportamiento paralineal obtenido en los ensayos gravimétricos. Los materiales obtenidos por vía pulvimetalúrgica, figura 3c y d, prácticamente no presentan signos de ataque por corrosión después de 31 días de exposición en la atmósfera húmeda. Solamente en zonas muy locales situadas en la intercara matriz/partícula se observa la aparición de productos de corrosión, manteniéndose para los tiempos de ensayo la capacidad protectora de la capa de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Respecto la utilización de recubrimientos de  $\text{SiO}_2$  sobre las partículas de SiC no se



observa un efecto significativo en el comportamiento a corrosión, aunque si mejora la resistencia interfacial de los materiales.



**Fig. 3.** Morfología de las superficies de los materiales ensayados en atmósferas de 98% HR y 50°C: a) 6061-SiCp C y b) 6061-SiCp sol-gel C a 23 días de exposición; c) 6061-SiCp P y b) 6061-SiCp sol-gel P a 31 días de exposición.



**Fig. 4.** Difractograma de RX del material 6061-SiCp sol-gel C en atmósfera de 98% HR y 50°C a diferentes tiempos de exposición.

Para identificar la naturaleza de la capa de productos de corrosión que se forman sobre la superficie de los materiales se realizó un estudio de difracción de rayos X. En la

figura 4 se muestra a modo de ejemplo, en el material obtenido por vía líquida y con partículas de SiC recubiertas con SiO<sub>2</sub>, que los productos de corrosión están formados principalmente por  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO y MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

#### 4. CONCLUSIONES

Los materiales fabricados por vía pulvimetalúrgica presentan ganancias de masa inferiores a los fabricados por vía líquida. Este comportamiento es debido a que los materiales fabricados por vía pulvimetalúrgica tienen una menor porosidad.

El recubrimiento de SiO<sub>2</sub> sobre las partículas del refuerzo mediante la técnica sol-gel en el material compuesto fabricado por extrusión no empeora el comportamiento a corrosión, por lo que se consiguen mejorar las propiedades mecánicas del material compuesto sin que ello conlleve un peor comportamiento a la corrosión.

#### AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer a la Comunidad de Madrid por el proyecto ESTRUMAT (S2009 MAT-1585) con el que se ha financiado esta investigación y a Marcela Lieblich del CENIM-CSIC por la extrusión del material.

#### REFERENCIAS

- AKBULUT, H. DURMAN, M. YILMAZ, F. (1997). A comparison of as-cast and heat treated properties in short fiber Al-Si piston alloys. *Scripta Mater*, 36, pp. 835-840.
- GOÑI, J. MITXELENA, I. COLETO, J. (2000). Development of low-cost metal matrix composites for commercial applications. *Mater Sci Tech*, 16, pp.743-746.
- ISEKI T., KAMEDA T., Y. MARUYANA T. (1984) Interfacial reactions between SiC and aluminium during joining. *J. Mater. Sci.* 19, pp.1692-1698.
- LLOYD, D. J. (1994). Particle reinforced aluminium and magnesium matrix composites. *International Materials Reviews*, 39, pp 1-23.
- PREVITALI, B. POCCI, D. TACCARDO, C. (2008). Application of traditional investment casting process to aluminium matrix composites. *Compos: Part A* 39, pp. 1606–1617.
- 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.
- TIPTON, N.B. (2001) Salt Spray Testing, en *Metals Handbook* pp. 224-225, ASM International, Materials Park, OH.
- VIALA, J.C., FORTIER, P. BOUIX, Y J. (1990) Stable and metastable phase equilibria in the chemical interaction between aluminium and silicon carbide. *J. Mater. Sci.* 25, pp. 1842-1850.

## **Soldabilidad láser del material compuesto AA2009/SiC/15**

**M.D. Escalera, P. Rodrigo**

Dpto. de Ciencia e Ingeniería de Materiales, Universidad Rey Juan Carlos, 28933  
Móstoles, España.

### **RESUMEN**

En este trabajo se presentan los resultados obtenidos sobre la soldabilidad láser sobre un material compuesto con matriz de Al-Cu-Mg (2009) reforzado con un 15 % en volumen de SiC en forma de whiskers y de partículas. El estudio ha consistido en la descarga del haz láser en distintas condiciones sobre la superficie del material. Una vez realizado el proceso se llevó a cabo un estudio microestructural por MO, SEM y EDX para evaluar el efecto sobre la microestructura del baño fundido y de la ZAC del calor aportado en la descarga.

### **1. INTRODUCCIÓN**

El interés en el estudio de los materiales compuestos de matriz de aluminio reforzados con SiC radica en sus buenas propiedades físicas y mecánicas así como su alta resistencia y baja densidad. Las propiedades mecánicas dependen fundamentalmente de la unión interfacial entre la matriz y el refuerzo.

Sin embargo, la utilización de estos materiales en estructuras complejas requiere el desarrollo de técnicas de unión eficaces. Una de las técnicas imprescindibles para su aplicación en la industria es la soldadura. Los altos gradientes térmicos implicados en los procesos de soldadura afectan a las características de la interfase Al-SiC en la zona afectada por el calor (ZAC) y en el baño fundido. La soldadura de los materiales de Al/SiC presenta una gran inconveniente que es la formación de  $Al_4C_3$ . Este compuesto resulta perjudicial para la estructura, debilitando la unión entre la matriz y el refuerzo. Este efecto se ve modificado por la influencia de los parámetros del láser en la microestructura final (Bassani et al. 2007, Bonollo et al. 2002, Calliari et al. 2000, Nui et al. 2006). El daño térmico se reduce cuando se utilizan técnicas de soldadura de alto aporte energético como la soldadura por láser. Por tanto resulta fundamental caracterizar los ciclos térmicos y su efecto en la microestructura de esta zona en los materiales compuestos Al/SiC, prestando especial atención a la interfase matriz-refuerzo.

### **2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL**

Se ha estudiado el efecto de la soldadura láser sobre dos materiales compuestos AA2009/SiC/15 con refuerzo de whiskers en un caso y de partículas en el otro fabricados mediante técnicas pulvimetalúrgicas por Advanced Composites Materials Corporation (ACMC) recibidos en forma de chapones extruidos. En la tabla 1 se muestra la composición nominal de la matriz.

Cu	Mg	Zn	Si	Fe	O	Otros (cada uno)	Otros (total)	Al
3,2-4,4	1,0-1,6	0,10	0,25	0,07	0,6	0,05	0,15	Balance

**Tabla 1 Composición nominal de la matriz**

A partir de los chapones se cortaron las cupones que se prepararon superficialmente mediante desbaste a 600 y desengrasado con alcohol etílico. A continuación se realizaron las siguientes descargas utilizando para ello un laser de Nd-Yag Rofin StarWeld 500 montado sobre un robot ABB IRB2400/16 que nos permite controlar de forma precisa la posición del foco del láser y la velocidad con la que se desplaza. Los cordones de soldadura se realizaron en las condiciones que se muestran en la tabla 2 con el foco del láser situado en la superficie de la chapa.

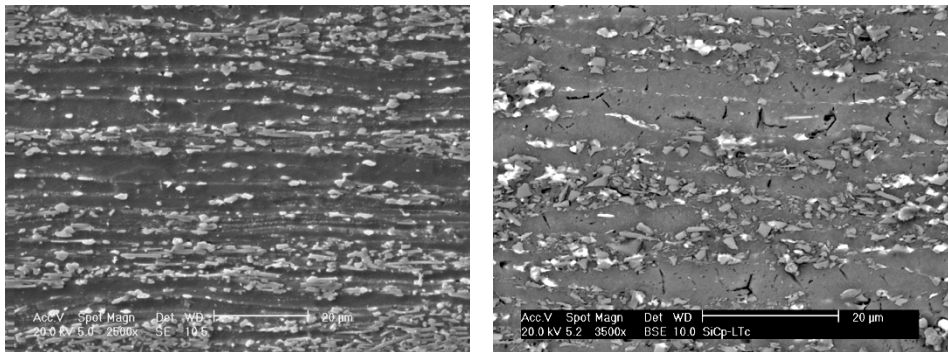
Material	Voltaje (V)	Frecuencia (Hz)	Velocidad de soldeo (mm/s)	Potencia (W)	EBA (J/mm)
Whiskers	400	30	20	180	9
	450	30	20	267	13,35
	400	30	10	180	18
	500	30	20	378	18,9
	450	30	10	267	26,7
	450	40	10	348	34,8
	500	30	10	378	37,8
	500	40	10	460	46
	500	50	10	575	57,5
	600	30	10	576	57,6
Partículas	450	30	10	273	27,3
	450	40	10	348	34,8
	500	30	10	348	34,8
	500	40	10	460	46
	500	50	10	575	57,5
	550	30	10	576	57,6
	550	40	10	604	60,4

**Tabla 1. Parámetros de soldeo**

A continuación se procedió a la medida de la anchura de los cordones y se realizaron cortes transversales de los mismos que se prepararon mediante técnicas metalográficas para la medida del ancho de los mismos y su caracterización microestructural mediante microscopía óptica (MO) con análisis de imagen y microscopía electrónica de barrido (SEM/EDS).

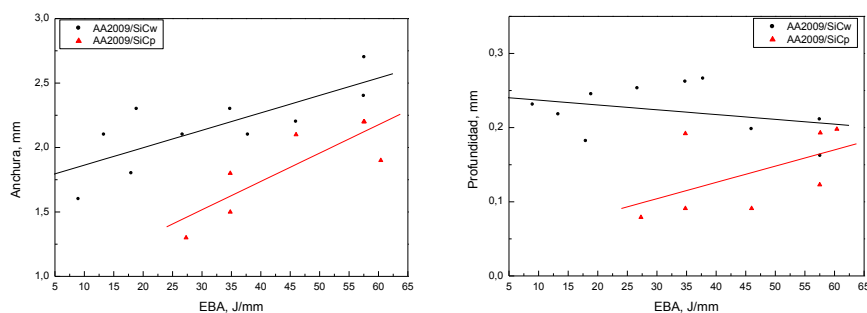
### 3. RESULTADOS

La figura 1 muestra la microestructura de los materiales en estado de recepción. La figura 1 a) muestra una imagen de electrones retrodispersados del material AA2009/SiC/15p, donde se pueden observar los efectos de bandeo y presencia de clusters de partículas. Las partículas tienen un tamaño que oscila entre 2-4  $\mu\text{m}$ ; apreciándose la presencia de gran cantidad de precipitados, dispersos por la matriz y sobre todo en la interfase SiCp/aluminio. Estos precipitados llegan incluso a unir partículas entre sí. En la figura 1 b), realizada sobre la misma sección del material AA2009/SiC/15w, se ven claramente las diferencias morfológicas entre los refuerzos. Los whiskers son monocristales de SiC con forma de prisma hexagonal, con base de aproximadamente 1,5  $\mu\text{m}$  de diámetro y entre 5 y 20  $\mu\text{m}$  de longitud. La presencia de precipitados en este material es mucho menor. Estos precipitados son en su mayoría de fase  $\theta$  ( $\text{Al}_2\text{Cu}$ ), aunque también se identificaron precipitados de fase S ( $\text{Al}_2\text{CuMg}$ ), nucleando ambos preferentemente en la interfase matriz/SiC.



**Fig. 1: Materiales de recepción a) AA2009/SiC/15p; b) AA2009/SiC/15w.**

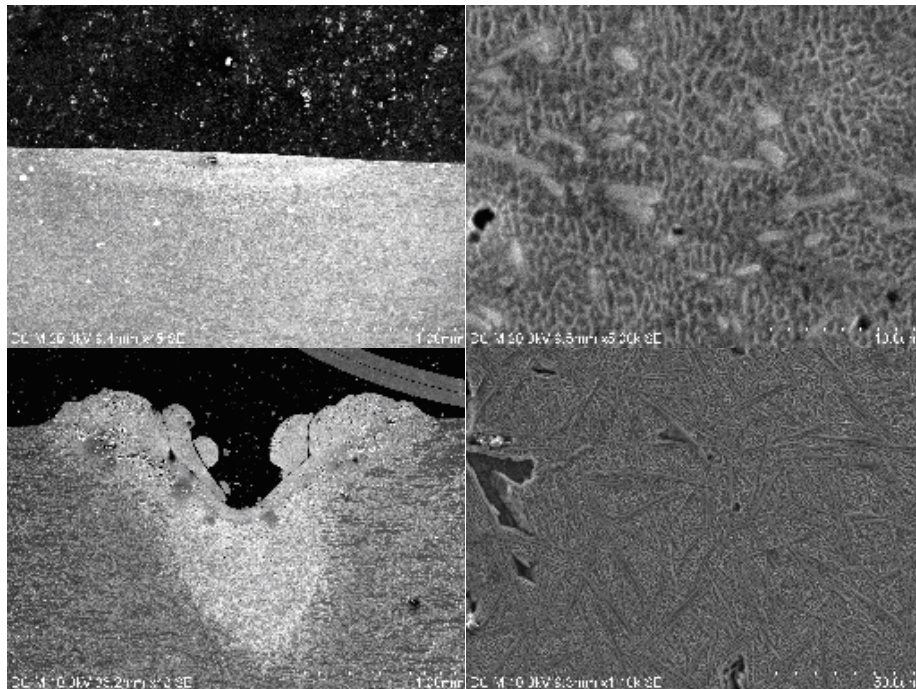
En la figura 2 se muestran los resultados obtenidos en la medida de los cordones tanto en anchura como en profundidad en función de la Energía Bruta Aportada (EBA).



**Fig. 2. Tamaño del cordón en función de la EBA a) Anchura. b) Profundidad**

Se puede observar la anchura de los cordones aumenta al aumentar la EBA como era de esperar ya que un aumento de la EBA supone un mayor calentamiento y por tanto

mayor fusión En el caso de los cordones realizados en el material compuesto reforzado con partículas como en el material reforzado con whiskers la variación no es la misma. Se observa que el incremento de la anchura con el aumento de energía es mayor para el material reforzado con partículas debido a la distinta conductividad térmica que tiene el material en función de la forma del refuerzo. Se observa la misma tendencia en la variación de la profundidad del cordón en el caso del material reforzado con partículas. Sin embargo el material reforzado con whiskers presenta una tendencia contraria debido a la expulsión del material del baño fundido que se produce en este caso cuando se utilizan altas energías.

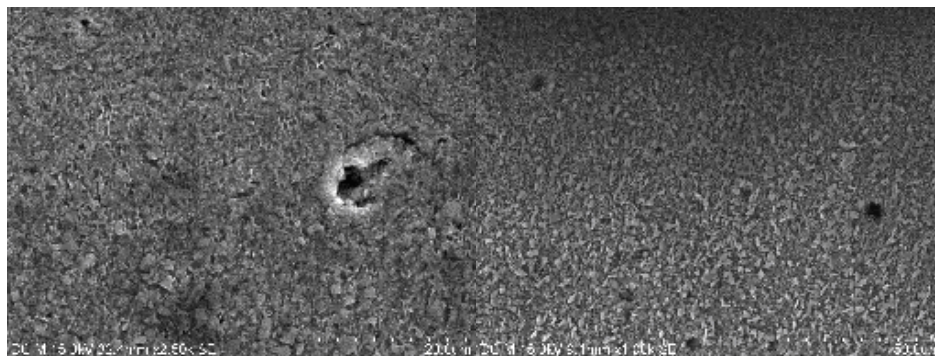


**Fig. 3 Microestructura de los cordones sobre AA2009/SiC/15w. a) Vista general b)Detalle EBA = 9 J/mm c) Vista general d)Detalle EBA =57,6 J/mm**

En la figuras 3 y 4 se muestran las microestructuras de los cordones realizados a las mayores y menores EBAs para los dos materiales. Se puede observar como para energías altas se ha producido expulsión del material fundido en el cordón cosa que no se observa en el material reforzado con partículas incluso a EBAs mayores que las utilizadas en whiskers. Esto se justifica debido a las distintas propiedades térmicas que producen las dos morfologías y tamaños de los refuerzos. Así mismo se aprecia la formación de porosidad en los baños fundidos. A mayores aumentos se observa que en microestructura del baño fundido la disolución parcial de los refuerzos. Además en ambos materiales se ha producido una segregación de los elementos de aleación que han formado precipitados distribuidos en los bordes de las dendritas formadas en el baño fundido.

En los materiales que recibieron mayores EBAs, por encima de 46 en el caso del material reforzado con whiskers y por encima de 57 en el material de partículas, en la

zona superior del cordón se observó la formación de agregados aciculares, que aparecen degradados por la humedad. Estas agujas, además tienen la característica de curvarse cuando alcanzan grandes longitudes. La morfología de este agregado demuestra que se trata de  $\text{Al}_4\text{C}_3$  formado por disolución completa de SiC en aluminio fundido y posterior precipitación de grandes agujas primarias de  $\text{Al}_4\text{C}_3$  en el líquido.



**Fig. 4 Microestructura de los cordones sobre AA2009/SiC/15p a) EBA = 27,3 J/mm  
b) EBA = 60,4 J/mm**

Las elevadas temperaturas que se alcanzaron en la zona de descarga del láser han permitido encontrar en estos cordones de soldadura una zona donde todo el refuerzo ha desaparecido. Esta zona, cuya profundidad depende de las condiciones energéticas del proceso, poseía una estructura compleja donde destaca la formación de dos productos de reacción entre la matriz y el refuerzo:  $\text{Al}_4\text{C}_3$  y  $\text{Al}_4\text{SiC}_4$ . Ambos agregados se caracterizan por presentar una estructura acicular, aunque existen grandes diferencias no sólo morfológicas, sino también referentes a su resistencia mecánica y a la humedad. La determinación exacta de la cantidad formada de cada uno de estos compuestos requiere una investigación microestructural más profunda. La formación del  $\text{Al}_4\text{C}_3$  acicular no puede ser explicada de forma aislada a la del carburo ternario (Rodrigo 2). La reacción entre el aluminio y el carburo de silicio es termodinámicamente posible a partir de aproximadamente los  $650^\circ\text{C}$ , dando como resultado  $\text{Al}_4\text{C}_3$  y Si, según la reacción <1>.

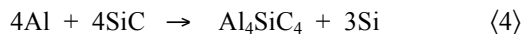


Este equilibrio es el predominante en la interacción entre el aluminio y el SiC, en un rango de temperaturas comprendido entre  $650$  y  $1350^\circ\text{C}$ . Cuando las mezclas de Al-Si-C se encuentran a temperaturas entre  $1400$  y  $1625^\circ\text{C}$  formando una fase líquida homogénea, como es el caso de la zona superior de los cordones en condiciones más energéticas, pueden ser alcanzados dos equilibrios monovariantes, según la composición de la fase líquida (K.K. Chawla, M. Metzger. Journal of Materials Science 7, 34 (1972).



La formación del carburo ternario  $\text{Al}_4\text{SiC}_4$  ( $\text{Al}_4\text{C}_3 \cdot \text{SiC}$ ) responde a la siguiente reacción:





reacción que no se completa en el caso de una mezcla inicial con más de 40% mol de SiC; pero si tiene menos de un 10% mol, se convierte todo en  $\text{Al}_4\text{SiC}_4$  y  $\text{Al}_4\text{C}_3$ . Así pues, en la montera de los cordones, se produjo la disolución total del refuerzo formando una fase líquida homogénea de Al-Si-C, de donde por una posterior precipitación, se habrían formado los dos tipos de carburos directamente desde el líquido. La morfología que presentan las acículas de  $\text{Al}_4\text{C}_3$ , que tienden a curvarse demuestra su formación desde una fase líquida y la acción de la agitación del baño sobre su crecimiento.

Otro hecho significativo a tener en cuenta, es que la capa superior del cordón donde se producen estos fenómenos, solidifica con una reducida porosidad, lo que la diferencia del resto del cordón. Esto es debido a que tiene su origen en la solidificación de una fase líquida homogénea, previsiblemente de alta fluidez y con ausencia de fase cerámica, al haberse producido su completa disolución.

#### 4. CONCLUSIONES

- 1) La utilización de condiciones poco energéticas conduce a la formación de baños libres de carburo de aluminio. Al aumentar el aporte de energía se observa el progresivo aumento de la cantidad de los mismos.
- 2) Aportes energéticos muy altos conllevan la expulsión del material fundido hacia los bordes del baño aumentando de forma importante la penetración pero produciendo una zona vacía en el cordón que dificultaría la unión.
- 3) La presencia de refuerzo y su morfología afecta de forma determinante a la transmisión del calor durante la descarga del láser.

#### AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer a la Comunidad de Madrid (proyecto Estrumat S2009/MAT-1585) la financiación del proyecto.

#### REFERENCIAS

- BASSANI P., CAPELLO E., COLOMBO D., PREVITALI B., VEDANI M. (2007), Effect of process parameters on bead properties of A359/SiC MMCs welded by laser. *Composites A* 38 pp. 1089–1098.
- BONOLLO F, TIZIANI A, PENASA M. (2002). CO2 laser welding of aluminium matrix composites. *Int. J. Mater. Prod. Technol.*; 17(3–4), pp. 291–302.
- CALLIARI I., DABALÀ M., PENASA M. (2000), Pulsed Nd-YAG Laser Welding of MMCs. *Adv. Eng. Mat.*, 2, No. 10 pp. 653–656.
- CHAWLA K.K., METZER M. (1972). *Journal of Materials Science* 7, pp. 34.
- NUI J., PAU L., WANG M., FU C., MENG X. (2006). Research on Laser welding of aluminium matrix composite SiCw/6061. *Vacuum* 80, pp. 1396–1399.
- RODRIGO HERRERO P. (2005). “Comportamiento micromecánico y a corrosión de una aleación de aluminio (AA2009) reforzada con SiC”. *Tesis doctoral. URJC*.



## **Extrusión de materiales compuestos de matriz de aluminio con matriz circular y perfiles en L, T y U**

**M. Lieblich, G. González-Doncel, J. Ibáñez, V. Vadillo, R. Fernández**

Departamento de Metalurgia Física, Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas  
CENIM-CSIC, Madrid, España.

**P. Rey, A. Vázquez, G. Castro**

Centro Tecnológico AIMEN, Pontevedra, España.

### **RESUMEN**

La extrusión de perfiles de aleaciones de aluminio es un proceso industrial ampliamente utilizado por su eficacia y rentabilidad. Mediante el uso de matrices con la forma requerida se reduce el mecanizado y se facilitan los procedimientos de acabado. Si el proceso de extrusión pudiera extenderse a materiales compuestos de aluminio, se obtendrían, además, perfiles con mayor rigidez y resistencia mecánica. En este trabajo se presentan los resultados del procesado por extrusión de materiales compuestos de matriz de aluminio (aleación 6061) reforzados con 10% en volumen de partículas de  $Al_2O_3$  obtenidos por colada. Los perfiles utilizados han sido: circular, en L, en U y en T, todos ellos con la misma relación de extrusión. Los resultados indican que todos los perfiles extruidos del material compuesto 6061/ $Al_2O_3$ /10p\_C tienen una buena calidad superficial y dimensional. Por otro lado, la presión de extrusión varía con la geometría del perfil, aumentando conforme lo hace su perímetro, mientras que no guarda una relación directa con la dureza de los materiales en solución sólida. En cuanto a los resultados de desgaste, el acero ensayado contra el pin de material compuesto pierde más masa que el desgastado con la aleación sin reforzar. En todos los casos hay transferencia de masa entre el pin y la chapa de acero. Finalmente, el material compuesto pierde menos volumen que la aleación sin reforzar.

### **1. INTRODUCCIÓN**

La extrusión es un proceso de fabricación que consiste en empujar, mediante un vástago que se mueve a velocidad constante, un material (conocido industrialmente como tocho) forzándolo a pasar a través de una matriz con la forma requerida, donde tiene lugar una deformación plástica elevada ocasionada por la gran reducción del área transversal. La presión de extrusión, que es uno de los parámetros más críticos del proceso, depende del comportamiento a fluencia del material, la temperatura, la fricción con las paredes del contenedor, la velocidad, la deformación y la relación de extrusión, entre otros factores.

La extrusión de perfiles de aleaciones de aluminio es un proceso industrial ampliamente utilizado por su eficacia y rentabilidad. Mediante el uso de matrices con la forma requerida se reduce el mecanizado y se facilitan los procedimientos de acabado. El aluminio, con densidad  $2,7 \text{ g/cm}^3$  y módulo elástico 69 GPa (Davis 1994), se utiliza

principalmente por su bajo coste, sus buenas propiedades mecánicas específicas, flexibilidad de procesado, alta conductividad térmica y eléctrica y buena resistencia a la corrosión. Además, se dispone de una amplia gama de aleaciones con posibilidad de realizar tratamientos térmicos. Por otra parte, el aluminio es fácil de reciclar y ahorra un 95% de la energía necesaria para producir aluminio primario.

Extender el proceso de extrusión a materiales compuestos de aluminio ofrece la ventaja de que se obtendrían, además, perfiles con mayor rigidez, resistencia mecánica y resistencia al desgaste. Esto haría que pudieran emplearse para aplicaciones con mayor prestación mecánica, por ejemplo en el sector del automóvil y aeroespacial, en reemplazo de piezas de base hierro o titanio. Ello conllevaría una reducción del peso de la pieza, fundamental para disminuir el consumo de combustible y las emisiones de gases de efecto invernadero, manteniendo el rendimiento.

Los principales inconvenientes que presentan estos materiales son su menor ductilidad y tenacidad a la fractura como consecuencia de la presencia del refuerzo frágil (Lloyd 1994), así como el mayor precio de la materia prima. Por otro lado, las condiciones de extrusión de los materiales compuestos, son más críticas que las empleadas para los metales base (Lieblich et al 1997) debido a que su tensión de fluencia es mayor, de modo que la complejidad de los perfiles puede quedar limitada.

El objetivo de este trabajo es estudiar la viabilidad de la extrusión de perfiles de material compuesto cara a su implantación en el sector industrial. Para ello se eligió un material compuesto de matriz de aluminio (aleación 6061) reforzado con 10% en volumen de partículas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  obtenido por colada. Como comparación se ha extruido también una aleación colada de composición similar (6082) y dos aleaciones en polvo (6061 y 6063). De cada uno de estos materiales se extruyeron perfiles con varias geometrías, y se midieron una serie de parámetros involucrados en el proceso de extrusión. Otro parámetro importante que también se ha tenido en cuenta en este estudio es el desgaste que sufren las matrices de acero durante el proceso de extrusión. Para ello se han realizado medidas de desgaste del acero de la matriz y de la adhesión al mismo del material extruido, tanto del compuesto como de la aleación colada.

## 2. MÉTODO EXPERIMENTAL

Se adquirieron barras de material compuesto colado 6061/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ /10p (6061/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ /10p\_C), de aleación colada 6082 (6082\_C) y polvo de las aleaciones 6061 (6061\_PM) y 6063 (6063\_PM), este último cedido por ALPOCO, RU. La mediana de las partículas de refuerzo está en torno a las 10  $\mu\text{m}$  y las partículas de polvo de aluminio son un 97% inferiores a 45  $\mu\text{m}$ . En la Tabla 1 se presenta la composición química nominal de las aleaciones utilizadas.

Aleación	Mg	Si	Fe	Cu	Mn	Cr	Zn	Ti	Otros
6082	0,6-1,2	0,7-1,3	0,50	0,10	0,40-1	0,25	0,20	0,10	0,15
6061	0,8-1,2	0,4-0,8	0,7	0,15-0,4	0,15	0,04-0,35	0,25	0,15	0,15
6063	0,45-0,9	0,2-0,6	0,35	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,15

**Tabla 1. Composición de las aleaciones de aluminio (%m).**

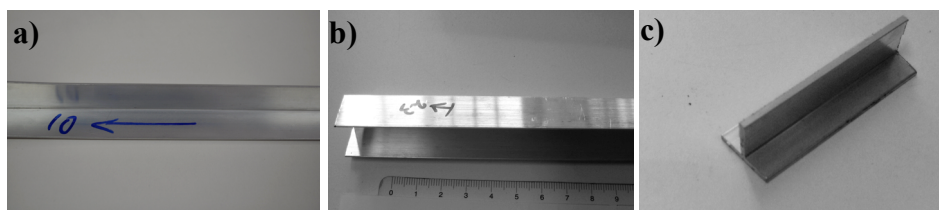
La prensa mediante la que se realizó el procesado es de tipo horizontal, de laboratorio, de 300 Tn de capacidad. Está informatizada y es única en España por su versatilidad. Se emplearon cuatro perfiles: circular de diámetro 7,2 mm, en L de 1,2 mm de espesor y alas iguales de 17,7 mm, en U con la misma longitud de ala que el anterior y 0,8 mm de espesor, y un perfil en forma de riel al que se denominará T a lo largo de este trabajo. Todos los perfiles daban lugar a la misma relación de extrusión  $R=37:1$ , es decir al mismo valor del cociente entre el área inicial del tocho y la sección del perfil. Además, todos los materiales se extruyeron a la misma temperatura nominal inicial de 450°C y velocidad de empuje  $v=2$  mm/s, lo que da una velocidad de salida del perfil de 74 mm/s ( $v \times R$ ).

Los perfiles extruidos se observaron por microscopía electrónica de barrido con un equipo FEG- JEOL6500. También se realizaron medidas de dureza Vickers con 100 g de carga aplicada durante 10 segundos (mínimo 10 huellas por valor) y se determinaron las curvas de envejecimiento, tanto del material sin extruir como de los perfiles. Para ello se les sometió a un tratamiento de solubilización a 520°C durante 1 h, seguido de temple en aceite y calentamientos isotérmicos a 160°C en aire hasta un máximo de 1000h.

Las medidas de desgaste de las matrices se simularon mediante ensayos de tipo *pin-on-disk* en caliente utilizando *pins* del material compuesto 6061/ $Al_2O_3$ /10p\_C y de aleación 6082\_C sobre acero H13 templado y revenido durante 30 min. Las condiciones del ensayo fueron: temperatura: 500°C, carga aplicada: 15 N, velocidad angular: 50 rpm, velocidad lineal: 0.063 m/s y número de ciclos: 1500. Además para el *pin* de material compuesto se realizaron ensayos en las mismas condiciones durante 60 y 120 minutos (número de ciclos 3000 y 6000 respectivamente).

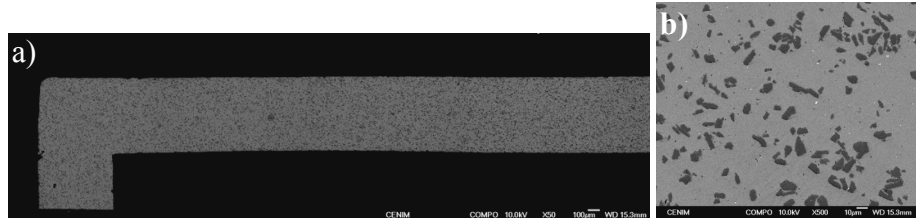
### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura 1 se presentan los perfiles extruidos del material compuesto 6061/ $Al_2O_3$ /10p\_C. Todos ellos tienen una buena calidad superficial y dimensional.



**Fig. 1. Material compuesto 6061/ $Al_2O_3$ /10p\_C: a) perfil en L, b) en U y c) en T.**

A modo de ejemplo de la microestructura resultante, en la Figura 2 se muestran dos micrografías del perfil en L del material compuesto, en las que se aprecia una buena distribución del refuerzo y una buena unión con la matriz de aluminio.



**Fig. 2. a) Imagen de electrones retrodispersados del perfil en L del material compuesto 6061/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/10p\_C, b) detalle de a).**

Es interesante relacionar la presión necesaria para extruirlas con los parámetros de extrusión y compararla con la de las aleaciones sin reforzar. En 1931, Sachs y Eisbein propusieron un coeficiente, C, para relacionar la presión máxima de extrusión P<sub>máx</sub> (aquella necesaria para que el material empiece a fluir por la matriz) y la relación de extrusión R (Pearson 1994) según la siguiente expresión (1):

$$P_{\text{máx}} = C \ln R \quad (1)$$

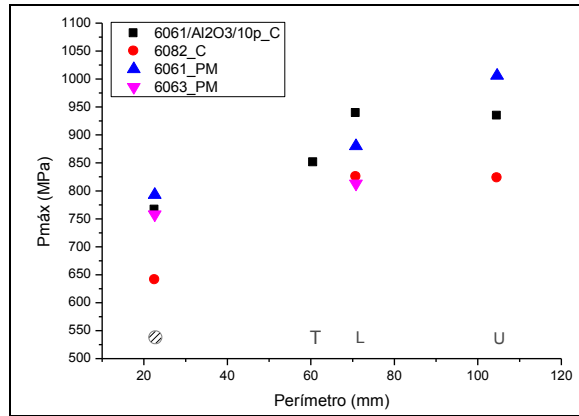
El coeficiente C, característico de cada material, engloba tanto parámetros del material como del procesado, de manera que aumenta con la velocidad de extrusión y disminuye con la temperatura. En el presente estudio, la relación de extrusión, la temperatura inicial y la velocidad de deformación se mantuvieron constantes para todos los materiales y los cuatro perfiles. En la Tabla 2 se presentan los datos de P<sub>máx</sub> de los materiales estudiados. Como puede observarse, la presión varía con la geometría del perfil, siendo la barra, que es la más sencilla, la que requiere la menor presión. El factor más evidente que varía con el tipo de perfil es su perímetro, que determina la fricción existente entre el material que se está extruyendo y el acero de la matriz. Para estudiar esta relación, en la Figura 2 se enfrentan ambos parámetros.

#### PRESIÓN MÁXIMA (MPa)

MATERIAL	Tipo	Hv (±0,02GPa)	PERFIL			
			●	└	┐	T
6061/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /10p	C	0,67	766	939	934	851
6082	C	0,70	641	825	823	-
6061	PM	0,65	793	880	1006*	-
6063	PM	0,61	758	813	-	-

C: colada, PM: pulvimetalurgia, \*: esquinas ásperas

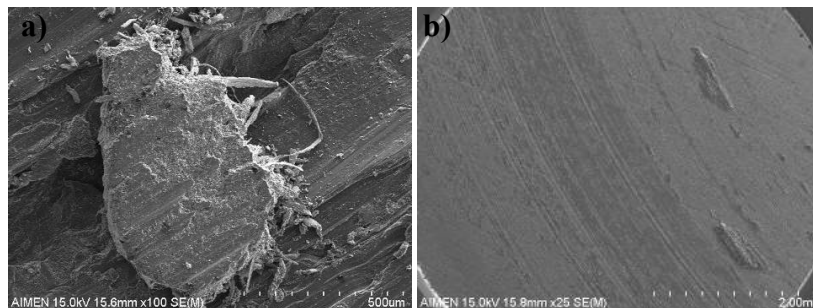
**Tabla 2. Presiones máximas de extrusión y dureza en estado solubilizado.**



**Fig. 2. Presión máxima de extrusión en función del perímetro del perfil (señalado en la parte inferior del gráfico).**

En la Figura 2 se observa que la presión tiende a aumentar conforme lo hace el perímetro del perfil, si bien la de los dos materiales colados no aumenta cuando se pasa del perfil en L al perfil en U. Es interesante también observar que la presión de extrusión no guarda una relación directa con la dureza de los materiales en solución sólida (Tabla 1). Estos datos requieren un estudio más exhaustivo, que está en curso, para relacionar las propiedades de los materiales con los parámetros de extrusión.

Para evaluar el desgaste de la matriz de acero se realizaron ensayos de desgaste a 500°C durante 30 minutos para el *pin* de aluminio sin reforzar y con refuerzo. Aunque los resultados fluctúan para el *pin*, puede concluirse que la pérdida de peso que sufre el H13 es mayor para el material reforzado, dada su mayor abrasividad debido a las partículas de refuerzo. Se observa que se produce una transferencia de material entre el *pin* (reforzado y sin reforzar) y el acero. Para los ensayos realizados con el aluminio reforzado durante 60 y 120 minutos, a medida que transcurre el tiempo, la transferencia de material entre el *pin* y el acero aumenta lo que se traduce en una ganancia de peso para el acero. En la figura 3 se observa un ejemplo de la transferencia de masa para la aleación 6082 en el ensayo realizado durante 30 minutos



**Fig. 3. a) Partícula de óxido de hierro sobre el pin de AA6082, b) detalle de la huella en la chapa de acero H13 con restos de aluminio adherido.**

#### 4. CONCLUSIONES

Se ha llevado a cabo un estudio del proceso de extrusión de un material compuesto de matriz metálica 6061/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/10p (de colada) empleando matrices que dan lugar a perfiles de diferentes geometrías: circular, en L, en T, y en U. Con el objeto de comparar los perfiles, se ha extruido una aleación similar, 6082, obtenida también por colada, y dos aleaciones, 6061 y 6063, obtenidas por pulvimetalurgia. Las siguientes son las conclusiones más relevantes de este trabajo:

Todos los perfiles extruidos del material compuesto 6061/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/10p\_C tienen una buena calidad superficial y dimensional.

La presión de extrusión varía con la geometría del perfil, siendo la barra, que es la más sencilla, la que requiere la menor presión.

La presión tiende a aumentar conforme lo hace el perímetro del perfil, si bien la de los dos materiales colados no aumenta cuando se pasa del perfil en L al perfil en U.

La presión de extrusión no guarda una relación directa con la dureza de los materiales en solución sólida.

El acero desgastado con el *pin* de material compuesto pierde más masa que el desgastado con la aleación sin reforzar debido a la abrasividad de las partículas cerámicas.

Se produce una transferencia de masa entre el *pin* y la chapa de acero, mayor cuanto mayor es el tiempo del ensayo.

#### AGRADECIMIENTOS

Se agradece la financiación del MCINN a través del proyecto TRA2009\_0251, así como la colaboración en el procedimiento experimental de Amalia San Román Suárez.

#### REFERENCIAS

- DAVIS, J.R. (1994). ASM Specialty Handbook. "Aluminum and aluminum alloys", ASM International Materials Park, Ohio.
- LLOYD, D.J. Lloyd (1994). Particle reinforced aluminium and magnesium matrix composites. *Inter.Mater.Rev.*, 391, pp. 23.
- LIEBLICH, M., GONZÁLEZ-DONCEL, G., ADEVA, P., IBÁÑEZ, J., TORRALBA, M. y CARUANA (1997) G. Extrudability of PM 2124/SiCp aluminium matrix composite. *J. Mater. Sci. Letters*, 16, pp. 726-728.
- PEARSON, C.E. (1994) The Extrusion of Metals, *Chapman&Hall LTD, London*. 121.

## **Fabricación de polvos por aleación mecánica de material compuesto de matriz de aluminio AA7075 con refuerzo de TiC nanométrico**

**P. Rey, M. Gonzalez,**

Departamento de Materiales y Procesos de Fabricación, Centro Tecnológico AIMEN,  
C/ Relva , 27A. Torneiros - 36410 Porriño - Pontevedra – España.

**M. Román, M. Cabeza, G. Pena, P. Merino**

Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales-Universidad de Vigo,  
Departamento de Ingeniería de los Materiales, Mecánica Aplicada y Construcción.  
Campus Universitario Lagoas-Marcosende, 36200 Vigo-Pontevedra-España.

### **RESUMEN**

La aleación mecánica (AM) es una técnica pulvimetalúrgica que implica la fractura y soldadura repetida de partículas de polvo en un molino de alta energía. Desarrollada en los años 60 para producir una dispersión de óxidos en superaleaciones de base hierro y níquel y aumentar su resistencia mecánica a altas temperaturas, actualmente se usa para fabricar aleaciones, intermetálicos, materiales amorfos y materiales compuestos.

En este trabajo se ha estudiado su aplicación para obtener materiales compuestos de matriz de aluminio, partiendo de polvo de aluminio AA7075 y un 2% de polvo de TiC. Mediante técnicas de microscopía electrónica de barrido y transmisión se ha analizado la variación morfológica y microestructural del material, y la dispersión del TiC en la matriz en función del tiempo de molienda. Inicialmente las partículas son redondeadas y posteriormente evolucionan a formas laminares, para volver a ser ligeramente redondeadas aunque irregulares al final del proceso. Al principio presentan un tamaño medio de 30 micras pero a medida que avanza el tiempo, las partículas aumentan de tamaño debido al predominio de la deformación y soldadura en frío. Posteriormente aumenta la dureza de las mismas por lo que se fisuran y fracturan disminuyendo el tamaño. Al final de la molienda se obtiene una distribución bimodal de partículas pequeñas y otras muy largas, originadas por aglomeración de las primeras. Se consigue una distribución correcta del TiC en la matriz.

Mediante difracción de rayos X se estudió la evolución del tamaño de cristalito, apreciándose un ensanchamiento de los picos de difracción que coincide con una disminución el tamaño de los dominios cristalinos y una amorfización de la estructura cristalina. Asimismo el proceso de aleación mecánica produce un endurecimiento por deformación y disminución del tamaño de grano del material con el tiempo hasta que se alcanza el estado de equilibrio. Después de 16 h de molienda se alcanza un tamaño de cristalito de 23 nm y una dureza de 293 HV.

### **1. INTRODUCCIÓN**

Las aleaciones de aluminio son, claramente, los materiales más utilizados como matriz en compuestos de matriz metálica, MCM, tanto en investigación como en procesos industriales, especialmente en las industrias del automóvil y aeronáutica. Actualmente

se usan sobre todo refuerzos discontinuos cerámicos, generalmente partículas de SiC y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  de tamaño micrométrico, que ofrecen un menor coste de material y de fabricación y propiedades isotrópicas. Las investigaciones recientes en materiales compuestos de matriz de aluminio, MCMAI, se centran en el uso de refuerzos intermetálicos y de partículas de tamaño nanométrico. El tamaño de partícula tiene un gran efecto en el modo de fallo de los MCMAI, ya que al aumentar, hace disminuir la resistencia a tracción y la ductilidad. Las partículas cerámicas de mayor tamaño tienen tendencia a fracturarse bajo esfuerzos mecánicos, provocando un fallo prematuro. Los refuerzos micrométricos presentan menor resistencia a corrosión y originan dificultades durante los procesos de mecanizado o soldadura (Tjong 2007). El uso de refuerzos nanométricos produce mejoras en las distintas propiedades del material, similares a las obtenidas con sus homólogos micrométricos, pero usando un menor porcentaje de refuerzo y sin una reducción tan drástica de la tenacidad y ductilidad (Kang et al. 2004, Zhang et al. 2008, Koch et al. 2007). Sin embargo, los polvos nanométricos solo se han utilizado como refuerzo en los últimos tiempos, debido a la dificultad de fabricación originada por su tendencia a la aglomeración, sobre todo en procesos por vía líquida, y a su mayor coste (Yang et al. 2004). La dispersión de las nanopartículas mediante molienda de alta energía es una alternativa que se presenta para evitar los *clusters* de nanopartículas y conseguir una mejor distribución en el *composite* (Razavi et al. 2006, Tang et al. 2005).

En este trabajo se analiza la fabricación de una aleación nanocristalina de AA7075 reforzada con partículas nanométricas de TiC por aleación mecánica. Con este proceso se consigue reducir enormemente el tamaño de grano (<25 nm.) y aumentar la dureza del material, con una dispersión adecuada del refuerzo en la matriz.

## 2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Se partió de aluminio en polvo pre-aleado 7075 de composición química: 90,53 Al; 5,14 Zn; 2,51 Mg; 1,46 Cu; 0,21 Cr; 0,071 Fe y 0,024 Si, suministrado por *Alpoco*. El tamaño de partícula es inferior a 90  $\mu\text{m}$ . (D10 9,25, D50, 29,22 y D90, 73,38  $\mu\text{m}$ ). El refuerzo es TiC (*IoLiTEc*, pureza 99% y tamaño medio de partícula 20 nm.).

Se utilizó un molino agitador de bolas *Simoloyer*® CM01 (ZOZ), el único en el mercado con configuración horizontal que evita los efectos de la gravedad y la generación de zonas muertas, generando una molienda más homogénea. El tambor y el rotor son de acero inoxidable 1.4301 y acero inoxidable 1.4301/Stellite®/THM respectivamente, las bolas, de acero 100Cr6 y 4,762 mm. La relación polvo-bolas 1:10. Para evitar la oxidación de los polvos, el proceso se realizó en atmósfera de argón y se usó un 0,5% de cera microcristalina (*Licowax C, Clariant*), que, además, evita la soldadura en frío tanto entre las partículas de polvo como a los elementos del molino. El proceso de molienda se llevó a cabo mediante un modo de operación cíclico, habitual con metales muy dúctiles que presentan un comportamiento crítico durante la molienda (Tabla 1).

Se aplicaron diferentes velocidades de rotación, modificando la cinética del proceso, lo que evita la aglomeración de partículas y la soldadura excesiva en frío entre ellas. Toda la operación se ha controlado mediante el software MALTOZ®.



**Tabla 1. Condiciones de molienda de polvo**

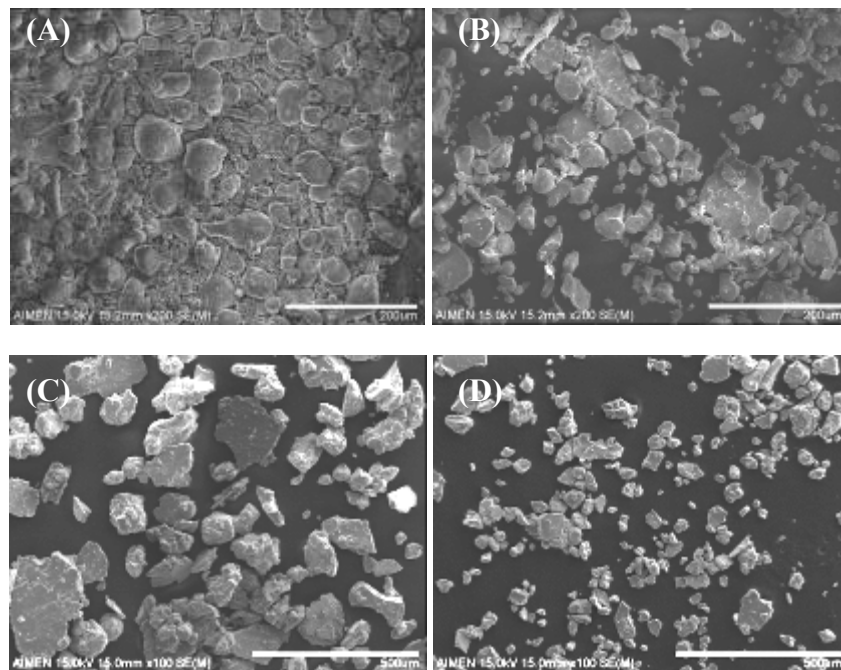
Modo de operación/Parámetros	Ciclos	Carga	48s-1300rpm 12s-1000rpm
		Descarga	48s-1000rpm 12s-1300rpm
<b>Tiempo total de molienda</b>	10, 30, 60, 120, 240, 480, 960 min.		

La evolución de tamaño y morfología de las partículas se analizó mediante microscopía electrónica de barrido (MEB, Hitachi S4800 II FESEM). La distribución de las partículas de TiC en la matriz, por microscopía electrónica de transmisión (MET, JEOL JEM 2010F FETEM), para lo que se extrajeron láminas finas de diferentes partículas de polvo mediante un haz de iones focalizado (Focused Ion Beam, FIB).

El grado de endurecimiento se determinó mediante ensayos de microdureza Vickers 0,05, en los polvos empastillados y pulidos, (Durómetro SHIMADZU) según norma UNE-EN-ISO 6507-1:2006.

Los cambios estructurales se analizaron mediante difracción de rayos X (DRX, Siemens D5000, radiación  $K\alpha$  del Cu, rendija divergente 0,2 mm, rendija receptora 2 mm, 40 kV, 30 mA). Las intensidades difractadas se recogieron en un intervalo  $2\theta$  entre 3 y  $90^\circ$  (paso de  $0,030^\circ$  y 5 s/paso). El tamaño de cristalito del aluminio se estimó a partir del ancho medio de los picos de difracción, utilizando la formula de Scherrer.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

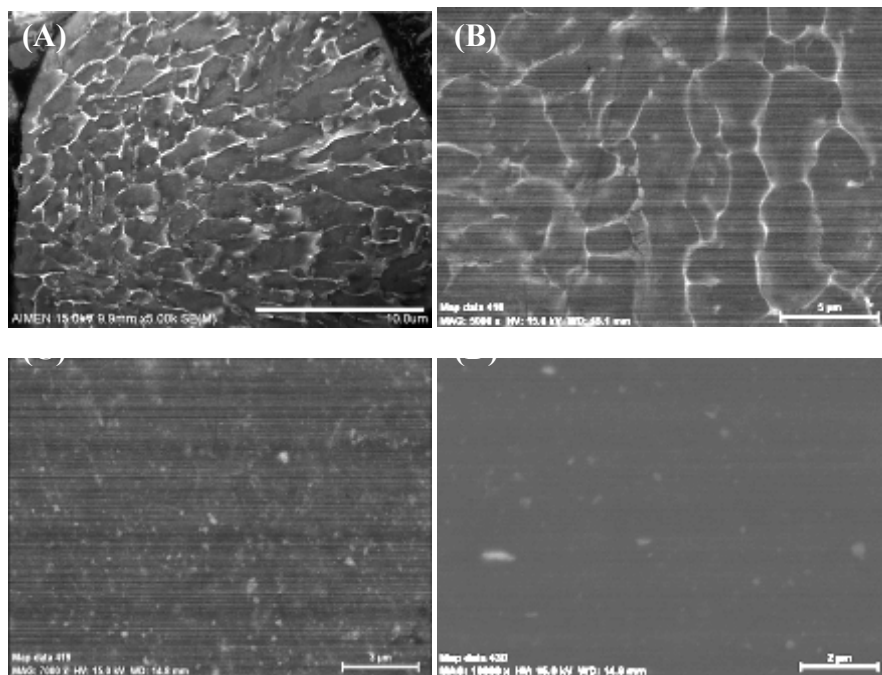


**Fig 1. Micrografías SEM del polvo de AA7075 pre-aleado original (A) y aleado con TiC durante 10 min. (B), 240 min. (C) y 960 min. (D)**

La figura 1 muestra la morfología de los polvos de Al partida y después de varios tiempos de molienda con el TiC. Inicialmente, el polvo tiende a aglomerarse más que a fracturarse, lo que hace aumentar el tamaño de partícula y origina morfologías laminares que conviven con otras redondeadas del aluminio de partida.

A mayores tiempos de molienda, predomina la fractura de los polvos, se reduce el tamaño y se pierde la morfología laminar. En etapas finales, la velocidad de fragmentación y la de soldadura en frío se igualan y las partículas se hacen más equiaxiales, permaneciendo prácticamente constante el tamaño de partícula. A las 16 horas de molienda se obtiene una distribución bimodal formada por partículas menores de 30  $\mu\text{m}$  y otras más largas, mayores de 100  $\mu\text{m}$ , originadas por la aglomeración de las primeras.

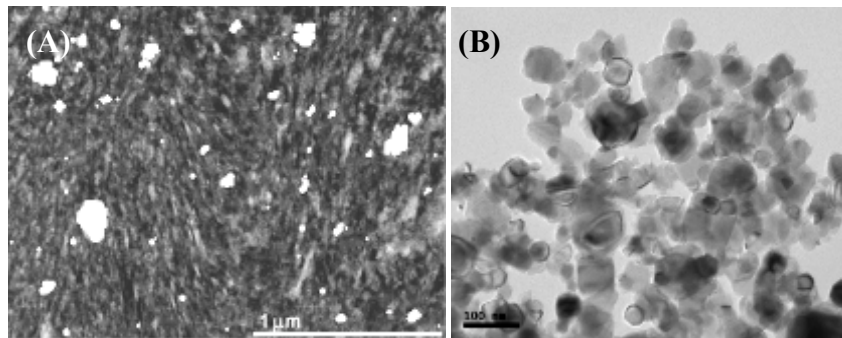
La microestructura interna de los polvos también se modifica (Figura 2). A partir de los 60 minutos empieza a perderse la microestructura dendrítica de partida debido a la deformación y empiezan a observarse las partículas de TiC embebidas dentro de las partículas de aluminio.



**Fig. 2. Evolución de la microestructura del AA7075 aleado mecánicamente con TiC. Microestructura original (A), 10 min. (B), 60 min. (C) y 960 min. (D)**

Analizando la muestra aleada a 960 minutos por MET (Figura 3-A) se observa que los granos de aluminio presentan una orientación preferente, que están muy deformados y que no se pueden definir los límites de grano.

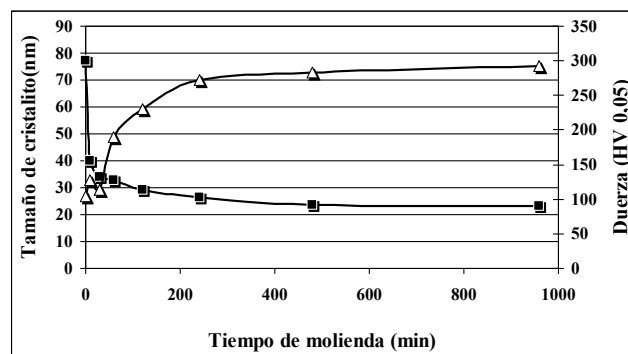
En esta matriz se observan partículas con formas redondeadas, ligeramente más claras que la matriz, que aparecen distribuidas al azar por toda ella. En un mapa de elementos (partículas blancas en la micrografía) se observa que están fundamentalmente compuestas por Ti. Su morfología y tamaño se corresponden con la morfología y tamaño de las nanopartículas de TiC originales, que presenta una distribución granulométrica en donde el tamaño de las partículas varía desde unos 10-20 nm hasta partículas de 100 nm (Figura 3-B).



**Fig. 3. Micrografías MET y mapeado superpuesto mostrando la distribución del TiC en el aluminio después de 960 min. (A) y TiC de partida (B)**

Los datos obtenidos a partir de la aplicación de la ecuación de Scherrer se muestran en la Figura 4. El aumento del tiempo de molienda provoca un refinamiento en la microestructura, disminuyendo el tamaño del cristalito de forma exponencial hasta que a partir de 8-10 horas de molienda se llega prácticamente al valor de saturación.

La disminución del dominio cristalino se produce porque la deformación plástica multiplica el número de dislocaciones en el polvo. Esto provoca a su vez un aumento de la dureza del aluminio (Figura 4). Después de 16 horas de molienda se alcanza un tamaño de cristalito de 23 nm y una dureza de 293 HV.



**Fig. 4. Variación del tamaño de cristalito y de la dureza en función del tiempo de molienda.**

#### 4. CONCLUSIONES

De acuerdo con los resultados obtenidos se puede resaltar que:

- La deformación, fractura y soldadura de las partículas de aluminio durante el proceso de aleado mecánico provocan que el TiC aparezca desaglomerado y disperso aleatoriamente en la matriz después de 16 horas de molienda.
- El aumento del tiempo de aleación mecánica provoca una disminución acusada del tamaño de cristalito, aumentando la dureza del material. Después de 16 horas de molienda se alcanza un tamaño de cristalito de 23 nm y una dureza de 293 HV.

#### AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen la financiación concedida por el proyecto 09TMT001CT a la Dirección Xeral de Investigación, Desenvolvemento e Innovación de la Xunta de Galicia.

#### REFERENCIAS

- KANG, Y.C. y CHAN, S.L. (2004). Tensile properties of nanometric  $\text{Al}_2\text{O}_3$  particulate-reinforced aluminum matrix composites. *Mater. Chem. Phys.*, 85 pp. 438–443.
- KOCH, C. C., SCATTERGOOD, R. O. y MURTY, K. L. (2007). Mechanical behavior of multiphase nanocrystalline materials. *JOM*, 59 (3), pp. 66-70.
- RAZAVI HESAVI, Z., SIMCHI, A. Y SEYED REIHNANI, S. M. (2006). Structural evolution during mechanical milling of nanometric and micrometric  $\text{Al}_2\text{O}_3$  reinforced Al matrix. *Mat. Sci. Eng. A*, 428 [1-2] PP. 159-168
- TANG, F., HAGIWARA, M. y SCHOENUNG, J. M. (2005) Microstructure and tensile properties of bulk nanostructured Al-5083/SiC<sub>p</sub> composites prepared by cryomilling. *Mat. Sci. Eng. A*, 407 [1-2] pp. 306-14
- TJONG, S.C. (2007). Novel Nanoparticle-Reinforced Metal Matrix Composites with Enhanced Mechanical Properties. *Adv. Eng. Mat.*, 9 [8] pp. 639-651.
- YANG, Y., LAN, J. y LI, X. (2004). Study on bulk aluminum matrix nano-composite fabricated by ultrasonic dispersion of nano-sized SiC particles in molten aluminum alloy. *Mater. Sci. Eng. A*, 380 pp. 378–383.
- ZHANG, Z. y CHEN, D. L. (2008). Contribution of Orowan strengthening effect in particulate-reinforced metal matrix nanocomposites. *Mater. Sci. Eng. A*, 483–484, pp. 148–152.

## **Materiales compuestos metal/diamante para aplicaciones electrónicas fabricados mediante infiltración**

**I.E Monje, J. M. Molina,**

Instituto Universitario de Materiales de Alicante; Departamento de Química Inorgánica,  
Grupo de investigación LMA, Universidad de Alicante, España.

**E. Louis,**

Instituto Universitario de Materiales de Alicante; Departamento de Física Aplicada,  
Grupo de Investigación LMA, Universidad de Alicante, España.

**J. Narciso**

Instituto Universitario de Materiales de Alicante; Departamento de Química Inorgánica,  
Grupo de investigación LMA, Universidad de Alicante, España.

### **RESUMEN**

En el presente trabajo se han fabricado y caracterizado materiales compuestos Al/diamante mediante la técnica de infiltración asistida por gas. Se han estudiado algunas de las variables que afectan a las propiedades térmicas del materiales compuesto, en particular el tiempo de contacto entre el metal líquido y el refuerzo durante la infiltración, la pureza del Al empleado y el crisol utilizado para la manufactura del material compuesto. Optimizando las variables se ha conseguido obtener materiales compuestos con conductividades cercanas a los 800W/mK.

### **1. INTRODUCCIÓN**

La evolución de la industria de la electrónica en las últimas décadas ha estado basada en la capacidad de miniaturización de sus componentes y en el aumento de la fiabilidad de éstos. No obstante, en las últimas dos décadas un nuevo factor ha entrado en juego: la extracción de calor de sus componentes, siendo hoy en día uno de los mayores retos que afronta la mencionada industria (Chung D.D.L. & Zweben, 2000; Molina *et al.*, 2002; Prieto *et al.*, 2008). Para la extracción de calor se utilizan disipadores de calor, que deben de cumplir ciertos requisitos. Dos de las propiedades de mayor relevancia para que un material sea utilizado como disipador son: elevada conductividad térmica (CT)>200 W/mK y bajo, y ajustable, coeficiente de expansión térmica (CTE) en el intervalo 6-9 ppm K<sup>-1</sup>. Estas propiedades no se encuentran conjuntamente en los materiales monolíticos y ello lleva a que la solución más viable sea el uso de materiales compuestos. Dentro de este conjunto de materiales los más apropiados son los materiales compuestos de matriz metálica, los cuales han sido ampliamente utilizados para estos fines, pues es posible ajustar sus propiedades en función de las fases individuales utilizadas, su fracción de volumen, la forma de los refuerzos utilizados o la calidad de la interfase metal-refuerzo, etc. En la actualidad el material más utilizado, que además representa hoy en día el estado actual de la tecnología, es el Al/SiC, con una CT aproximada de 200 W/mK y un CTE de 6-7 ppm K<sup>-1</sup>.

Si bien esto es así, la concepción continua de nuevos retos tecnológicos por parte de la industria electrónica hace que sea cada vez más necesario el uso de nuevos materiales capaces de disipar calor de una manera más eficiente y a ser posible más económica. Uno de los refuerzos para materiales compuestos de matriz metálica que presenta mejores perspectivas es el diamante, ya que presenta la mayor CT conocida ( $>1500$  W/mK) junto con un muy bajo valor de CTE ( $2 \text{ ppm K}^{-1}$ ). Haciendo uso de modelos predictivos conocidos, se puede estimar que un compuesto aluminio/diamante puede llegar a tener propiedades térmicas tan atractivas como  $800 \text{ W/mK}$  de CT y un CTE en el intervalo de  $4\text{-}6 \text{ ppm/K}^{-1}$ . Esto hace que estos materiales sean candidatos con perspectivas muy prometedoras para aplicaciones de disipación de calor, sin embargo, no existen todavía en el mercado materiales con estas propiedades y la literatura relacionada que existe es escasa y no concluyente. Por esto es necesario continuar investigando en esta área con el objeto de determinar los factores que influyen sobre las propiedades termomecánicas de estos materiales compuestos, con el objetivo de fabricarlos de la manera más eficiente posible maximizando sus propiedades. Como es bien conocido la calidad de los materiales compuestos viene determinada en gran medida por la calidad de la interfase, y por ello el presente trabajo tiene como objetivo principal el control de la interfase Al-diamante. Para ello se ha estudiado la influencia del tiempo de contacto entre el metal en estado líquido y las partículas de diamante en la conductividad térmica de los compuestos resultantes.

## 2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

### 2.1 Materiales

El refuerzo utilizado en el presente trabajo son diamantes monocristalinos el tipo Ib, suministrado por Iljin Diamond (Korea), con referencia ISD 1700 (IljinSaw Diamond), y con tamaño de partícula comprendida en el intervalo de 40-50 mesh. Como matriz se ha utilizado aluminio de dos purezas distintas (99.5% y 99.999%), cuyas composiciones se muestran en la Tabla 1 y que fueron suministrados por ALCOA y Goodfellow, respectivamente.

Composición en peso %						
Si	Fe	Cu	Mn	Zn	V	Al
<0.25	<0.40	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	99.5
<0.8 (ppm)	<0.3 (ppm)	<0.3 (ppm)	---	---	---	99.999

**Tabla 1. Composición de los metales utilizados en la fabricación de Al/diamante.**

### 2.2 Fabricación de los materiales compuestos

Los materiales compuestos Al/diamante fueron fabricados mediante la técnica de infiltración asistida por gas. El empaquetado de las partículas se realizó en un crisol de grafito mediante compactación húmeda. La relación en peso partículas:etanol utilizada fue 10:1. Para la infiltración, el metal y el crisol de grafito con la preforma previamente compactada se disponen en el interior de un tubo de cuarzo o de grafito (pintados en su interior con BN) que se lleva al interior del equipo de infiltración (I1). Dicho equipo consta de una cámara de acero inoxidable en cuyo interior se encuentra un horno eléctrico ( $T_{\text{máx}} = 1200^\circ\text{C}$ ). El tiempo de contacto entre el metal en estado líquido y el refuerzo es el tiempo transcurrido entre el momento en que se presuriza la cámara (inicio de la infiltración) y el momento en que se empieza a enfriar la muestra. Con el

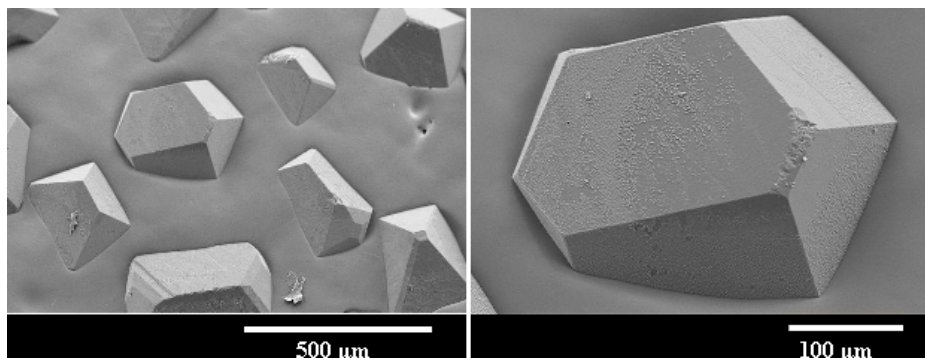
objetivo de forzar la solidificación direccional de la muestra (y evitar así presencia de porosidad) se baja todo el conjunto de crisol con la muestra hasta el fondo de la cámara, que actúa de zona fría disipadora de calor. Adicionalmente, se llevaron a cabo experimentos en una cámara móvil de menores dimensiones a la anteriormente descrita, que permite mayor control en el tiempo de contacto. Dicha cámara ha sido denominada (12).

### 2.3 Caracterización de los materiales obtenidos.

La medida de la conductividad térmica de los materiales compuestos ha sido realizada mediante la técnica de flujo estacionario. La caracterización de la interfase se llevó a cabo mediante Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) (microscopio Hitachi modelo S-3000N) en modo de electrones retrodispersados y electrones secundarios. Para poder analizar la interfase previamente se acondicionó la muestra utilizando un pulido electroquímico. Adicionalmente, se realizaron análisis de Difracción de Rayos X (DRX), (difractómetro Seifert modelo JSO-DEBYEFLEX 2002) y se determinó la corriente eléctrica de la fase metálica en un aparato Sigmatest 2.069, Foerster Instruments Inc., Pittsburgh, PA, USA.

## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

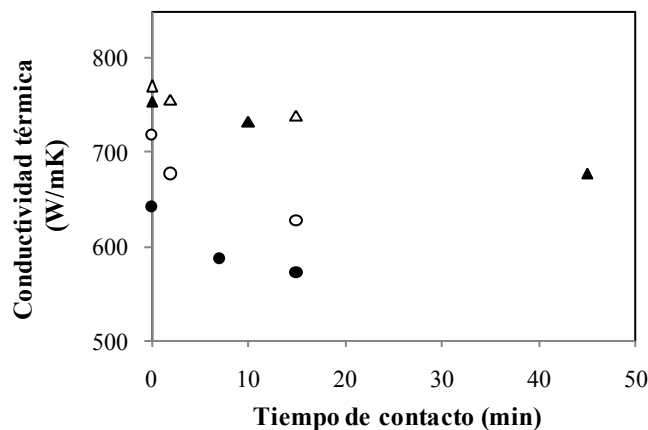
La Figura 1 muestra las micrografías MEB de una muestra fabricada a cero minutos de tiempo de contacto. Las imágenes permiten apreciar que las partículas se encuentran completamente embebidas en la matriz metálica sin la presencia aparente de porosidad y grietas, a la vez que se encuentran uniformemente distribuidas constituyendo cerca de 64 % en volumen del material compuesto. Dicho valor de empaquetamiento fue determinado con idéntico valor en todas las muestras.



**Fig. 1. Micrografías MEB del Al/diamante fabricado con Al de pureza 99.999% a tiempo de contacto de 0 min en la cámara de infiltración móvil (12).**

En la Figura 2 se muestran resultados de la variación de la CT en función del tiempo de contacto de materiales compuestos Al/diamante fabricados utilizando matriz metálica de aluminio de dos purezas: 99.5% (círculos) y 99.999% (triángulos). Dichos materiales han sido fabricados utilizando crisoles de cuarzo y de grafito. Además se muestran los resultados de CT obtenidos en compuestos fabricados en las dos máquinas de infiltración anteriormente descritas. Estos resultados permiten apreciar que la CT está

afectada tanto por la pureza del metal como por la interfase metal-diamante formada, reflejada en el tiempo de contacto.



**Fig. 2. Evolución de la conductividad térmica en función del tiempo de contacto de MMC Al/diamante fabricados en crisoles de cuarzo con Al 99.5% de pureza (●); crisoles de grafito con Al 99.5% (○); crisoles de grafito con Al 99.999 fabricados en I1 (▲) y en I2 (▲).**

La Figura 2 muestra diferencias notables en la conductividad térmica de los distintos materiales compuestos evaluados. En general, se observa que el tiempo de contacto afecta mucho a esta propiedad, siendo preferibles tiempos de contacto cortos (cerca de cero, para conseguir el máximo valor reportado de conductividad). El contacto metal-cerámica en estos compuestos determina en gran medida la capacidad de transferencia de calor y por ello debe controlarse debidamente. Al líquido y diamante pueden reaccionar a las temperaturas de infiltración y generar como producto de reacción el  $\text{Al}_4\text{C}_3$ , que es indeseable por sus características de baja conductividad, higroscopicidad y bajas propiedades mecánicas. El tiempo de contacto determina por tanto el grado de reacción entre ambos y con ello la calidad de la interfase, que se traduce directamente en la conductividad térmica medida para el material.

Con objeto de ahondar más en este aspecto, se ha determinado la conductividad térmica de las matrices metálicas utilizadas en la fabricación de los diferentes materiales compuestos. Para ello, se ha medido la conductividad eléctrica de los metales sobrantes de las infiltraciones en las que se fabricaron estos materiales y se ha transformado en conductividad térmica utilizando el número de Lorentz  $L = 2.16 \times 10^{-8} \text{ W}\Omega \text{ K}^{-2}$  a 296.5K (Molina *et al.*, 2009). Los resultados pueden verse en la Tabla 2 (que reporta solamente los compuestos fabricados a tiempo aproximadamente cero).

Con los datos de la Tabla 2 se procedió a evaluar la conductividad térmica de los compuestos mediante un esquema de medio efectivo diferencial (modelo DEM), convenientemente adaptado para refuerzos de geometría esférica (Molina *et al.*, 2008). En estos cálculos se ha asumido que la conductividad intrínseca del diamante es de aproximadamente 1500 W/mK y que las partículas son esferas ( $S=1/3$ ) cuyo diámetro medio es de 400  $\mu\text{m}$ . La tabla 2 muestra el valor de conductancia de la interfase  $h$  que

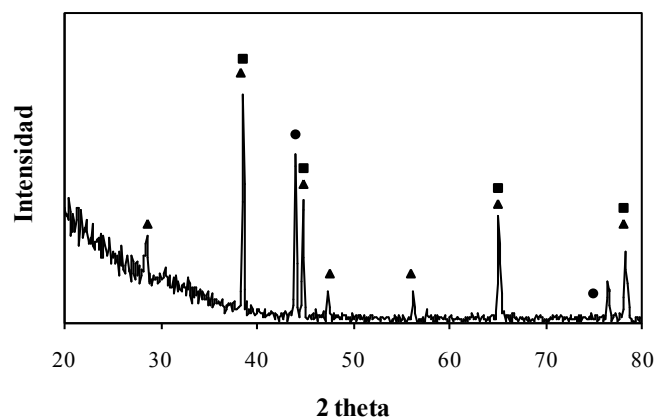


hace que el modelo pronostique una conductividad térmica igual a la medida experimentalmente. En general, se observa que las muestras con mayor CT presentan interfase con mejores características. Adicionalmente, los valores de  $h$  para los materiales fabricados con Al 99.999 son bastante cercanos a  $5 \times 10^7$  W/m<sup>2</sup>K, valor calculado experimental y teóricamente para la interfase Al/diamante (Stoner *et al.*, 1992), lo cual es un indicio de la excelente calidad de la interfase formada.

Material compuesto (t0min)	CE (MS/m)	CT (W/mK)	$h$ (W/m <sup>2</sup> K)
ISD1700 g / Al99,9999_I2	36,7	235,0	$3,9 \times 10^7$
ISD1700g / Al99,9999_I1	37,2	238,8	$4,0 \times 10^7$
ISD1700g / Al99,5_I1	33,5	214,7	$2,7 \times 10^7$
ISD1700c / Al99,5_I1	30,9	198,4	$1,2 \times 10^7$

**Tabla 2.** CE y CT de diferentes materiales compuestos Al/diamante fabricados a tiempo de contacto cero minutos.  $h$  es la conductancia calculada con el modelo DEM característica de la interfase metal-diamante. Los subíndices g (grafito) y c (cuarzo) hacen referencia a la naturaleza del crisol utilizado en la fabricación.

Por otro lado, los resultados muestran notables diferencias en los valores de CT de la fase metálica de MMC fabricados con Al 99.5 %, atribuibles a la naturaleza del crisol usado en su fabricación. Aunque dichos crisoles fueron pintados en su interior con BN para evitar el contacto del metal con el cuarzo, los resultados indican que este decrecimiento en la CE es debido a la reacción de Al con cuarzo, produciendo que cierta cantidad del Si resultante de esta reacción se incorpore a la matriz metálica y haga disminuir sus propiedades de conducción térmica. La presencia de Si pudo corroborarse mediante DRX, tal como se aprecia en el difractograma de la Figura 3.



**Fig. 3.** Difractograma de la muestra ISD1700c\_Al99.5 después de 15 min de contacto. Los cuadrados y los círculos (■, ●) muestran los picos para el aluminio y el diamante respectivamente. Los triángulos (△) muestran los picos de Si.

El hecho de que la conductividad térmica se vea disminuida con el tiempo de contacto de manera más notable en aquellos materiales fabricados con Al de menor pureza es probablemente debido a los procesos de segregación/difusión que pueden ejercer los elementos aleantes de la matriz metálica.

#### 4. CONCLUSIONES

Se han fabricado diferentes materiales compuestos Al/diamante mediante la técnica de infiltración por presión de gas y se han caracterizado mediante medidas de conductividad térmica. Los materiales fabricados han mostrado una importante influencia de su conductividad térmica con las distintas variables del proceso de infiltración estudiadas, que han sido: tiempo de contacto, pureza de la matriz metálica y naturaleza del crisol de manufactura. Los mejores valores se han encontrado para tiempos de contacto mínimos, altas purzas de metal y crisoles inertes con el metal líquido. Todos los compuestos así fabricados han presentado excelentes valores de conductividad térmica en el intervalo 550 - 770 W/mK, lo cual pone de manifiesto que con las condiciones adecuadas de fabricación es posible formar una interfase metal-diamante de excelentes características con valores de conductancia interfacial muy cercanos a los reportados teóricamente para este sistema.

#### AGRADECIMIENTOS

Los autores agraden al “Ministerio de Ciencia e Innovación” por el proyecto MAT2008-05528. También desean expresar su agradecimiento a la “Generalitat Valenciana” (programa de investigación de excelencia PROMETEO proyecto GVPRE/2008/ 244) y a la “Universidad de Alicante” (proyecto GRE08-P13). I.E. Monje agradece por su beca “Santiago Grisolia” a la “Generalitat Valenciana”. J.M. Molina agradece al “Ministerio de Ciencia e Innovación” su contrato “Ramón y Cajal”.

#### REFERENCIAS

- CHUNG D.D.L. & ZWEBEN, C. (2000) *Composites for Electronic Packaging and Thermal Management*. p. 701. Pergamon, Oxford.
- MOLINA, J. M., PRIETO, R., NARCISO, J., LOUIS, E. (2009). The effect of porosity on the thermal conductivity of Al-12wt% Si/SiC composites. *Scripta Materialia* 60, pp. 582.
- MOLINA, J.M., RHOME, M., CARRON, J., WEBER, L. (2008). Thermal conductivity of aluminum matrix composites reinforced with mixtures of diamond and SiC particles. *Scripta Materialia* 58, pp. 393.
- MOLINA, J.M., SARAVANAN, R. A., ARPON, R., GARCIA-COROVILLA, C., LOUIS, E. , NARCISO, J. (2002). Pressure infiltration of liquid aluminium into packed SiC particulate with a bimodal size distribution. *Acta Materialia* 50, pp. 247.
- PRIETO, R., MOLINA, J.M., NARCISO, J., LOUIS, E. (2008). Fabrication and properties of graphite flakes/metal composites for thermal management applications. *Scripta Materialia* 59, pp. 11.
- STONER, R.J., MARIS, H.J., ANTHONY, T.R., BANHOLZER, W. F. (1992). Measurements of the Kapitza conductance between diamond and several metals. *Phys.Rev.Lett.* 68, pp. 1563.

## Caracterización de la interfase en materiales compuestos metal/diamante

**I.E Monje, J. Narciso ,**

Instituto Universitario de Materiales de Alicante; Departamento de Química Inorgánica,  
Grupo de investigación LMA, Universidad de Alicante, España.

**E. Louis,**

Instituto Universitario de Materiales de Alicante; Departamento de Física Aplicada,  
Grupo de Investigación LMA, Universidad de Alicante, España.

**J. M. Molina**

Instituto Universitario de Materiales de Alicante; Departamento de Química Inorgánica,  
Grupo de investigación LMA, Universidad de Alicante, España.

### RESUMEN

En este trabajo se han estudiado las condiciones adecuadas para llevar a cabo el pulido electroquímico de materiales compuestos de matriz metálica (MMC) de aluminio reforzados con partículas de diamante (Al/diamante) y reforzados con partículas de SiC (Al/SiC) con el objetivo de poder analizar la interfase matriz-refuerzo mediante Microscopía Electrónica de Barrido (MEB). Los resultados muestran que utilizando los electrolitos  $\text{HNO}_3$  33% y  $\text{HNO}_3$  10%, con densidades de corriente entre (1 y 2  $\text{A}/\text{cm}^2$ ) se elimina de manera selectiva y controlada parte de la matriz metálica, permitiendo observar y analizar los productos interfaciales. El electrolito de ácido acético 99,9% mostró ser menos selectivo debido a que requiere elevados tiempos de exposición que afectan a las características de la interfase Al/diamante.

### 1. INTRODUCCIÓN

Uno de los mayores retos que afronta actualmente la industria electrónica viene relacionado con los problemas derivados de la disipación del calor generado durante el funcionamiento de sus equipos. Si la disipación no es adecuada el sobrecalentamiento de las partes puede causar tensiones térmicas dentro de los dispositivos provocando fallos en el funcionamiento (Chung & Zweben, 2000). En estas aplicaciones se requiere que los disipadores presenten elevada conductividad térmica (CT) y bajo o ajustable valor de coeficiente de expansión térmico (CTE), aspecto relacionado con la dilatación térmica que presenta el material por efecto de la temperatura y que debe ser similar al CTE de los elementos más próximos al disipador. En la búsqueda de nuevos materiales, los MMC metal/diamante surgen como alternativa al sistema Al/SiC, ampliamente utilizado en la actualidad. El diamante es el material con mayor CT conocida, con valores máximos hasta 2500  $\text{W}/\text{mK}$  junto con un bajo valor de CTE (1.3-2.3 ppm a  $25^\circ\text{C}$ ), siendo uno de los materiales más aptos como refuerzo de materiales compuestos para esta aplicación (Prieto *et al.*, 2008). Sin embargo, para que las propiedades del refuerzo se hagan efectivas en el material compuesto es necesario que exista una buena

interacción con la matriz, evidenciando que el control de la interfase es uno de los aspectos más relevantes en la fabricación de materiales compuestos. Debido a que el sistema Al/diamante no permite llevar a cabo las técnicas tradicionales de pulido usadas como paso previo a la caracterización interfacial, es necesario desarrollar procedimientos específicos para este material. Como alternativa al pulido mecánico, surge el pulido electroquímico. Considerando que la literatura para el estudio de la interfase de los MMC Al/diamante es escasa, se plantea como objetivo del presente trabajo optimizar el proceso de pulido electroquímico para el sistema Al/diamante. Para ello se ha procedido a estudiar las variables experimentales en un sistema conocido como Al/SiC, para luego trasladarlas al sistema Al/diamante. En este estudio se determinan el electrolito, la densidad de corriente y el tiempo óptimos para el pulido electroquímico de estos materiales compuestos que permite un estudio microestructural de su interfase.

## **2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL**

### **2.1 Materiales**

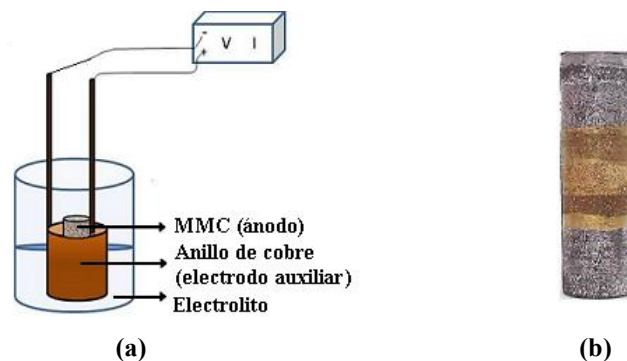
Los diamantes sintéticos utilizados en este estudio fueron de calidad ISD 1700 con tamaño de partícula medio de 400  $\mu\text{m}$  suministrados por ILJIN Saw Diamond Korea. La matriz metálica empleada fue aluminio con una pureza en peso del 99.999%, suministrado por Goodfellow. El MMC Al/SiC fue fabricado utilizando partículas de SiC de 250  $\mu\text{m}$  suministradas por “Navarro S.A.” (Cuenca, España).

### **2.2 Fabricación de los materiales compuestos**

Los materiales compuestos de matriz metálica reforzados con SiC y con diamante fueron fabricados mediante la técnica de infiltración asistida por gas. El empaquetado de las partículas se realizó en un crisol de grafito mediante compactación húmeda. La relación en peso partículas:etanol utilizada fue 10:1. La infiltración de las preformas se llevó a cabo utilizando un equipo de infiltración convencional por presión de gas que consta de una cámara de acero inoxidable en cuyo interior se encuentra un horno eléctrico ( $T_{\text{máx}} = 1200^\circ\text{C}$ ). La infiltración a gas fue realizada a  $760^\circ\text{C}$  utilizando 5 bares de gas argón.

### **2.2 Pulido electroquímico y caracterización de la interfase**

La Figura 1 muestra el esquema del sistema utilizado para llevar a cabo el pulido electroquímico. En él puede verse que la pieza de MMC que actuará como ánodo se introduce en el interior de un anillo de cobre que actúa como electrodo auxiliar. Ambas piezas se sumergieron en la disolución electrolítica, siendo usados como electrolitos:  $\text{HNO}_3$  33%,  $\text{HNO}_3$  10%; ácido acético 99.9 % con la adición de NaCl 0.1 M. Tanto el ánodo como el cátodo se conectaron a la fuente de voltaje mediante hilos de cobre. Después del tratamiento electroquímico, las muestras fueron limpiadas utilizando una disolución de  $\text{HNO}_3$  10% y posteriormente sometidas a un baño de ultrasonidos con acetona durante 5 segundos. La caracterización de la interfase se llevó a cabo mediante Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) (microscopio Hitachi S-3000N) en modo de electrones retrodispersados y electrones secundarios y mediante difracción de Rayos X (difractómetro Seifert modelo JSO-DEBYEFLEX 2002).



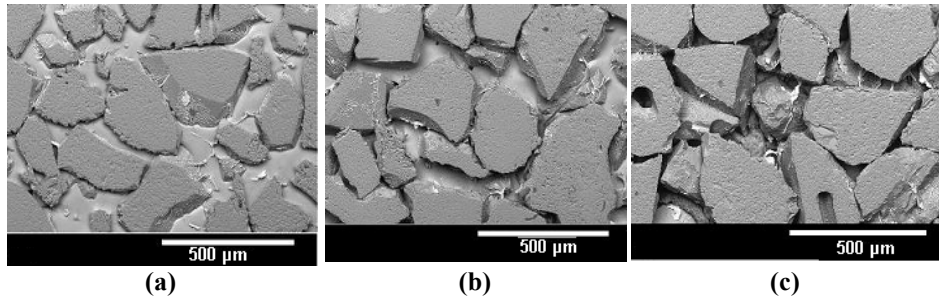
**Fig. 1. (a) Esquema del dispositivo experimental utilizado para el pulido electroquímico; (b) Fotografía de la pieza de MMC Al/diamante parcialmente recubierta con Au, se aprecian dos bandas en las que se ha llevado a cabo el pulido electroquímico.**

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este tipo de sistemas, bajo las condiciones a las que se lleva a cabo la infiltración es factible en términos termodinámicos la formación de los carburos de aluminio ( $\text{Al}_4\text{C}_3$ ) y de silicio ( $\text{SiC}$ ) en los MMC Al/SiC y carburo de aluminio ( $\text{Al}_4\text{C}_3$ ) en los MMC Al/diamante. El carburo de aluminio es considerado un producto interfacial indeseado debido a que estos cristales son además de frágiles altamente higroscópicos, lo que promueve el deterioro de las propiedades mecánicas del material (Khalid *et al.*, 2004). Las características higroscópicas y la reactividad de los productos interfaciales formados conllevan a que la selección de las condiciones electroquímicas adecuadas sean aquellas que además de eliminar controladamente el metal, conserven los productos interfaciales, siendo esta la principal motivación para considerar una variedad de electrolitos:  $\text{HNO}_3$  33%,  $\text{HNO}_3$  10%; ácido acético 99.9 % con NaCl 0.1 M.

#### 3.2 Determinación del electrolito

La figura 2 muestra los resultados de la microestructura de los MMC Al/SiC después del pulido electroquímico. Las micrografías (a) y (b) fueron obtenidas utilizando el electrolito  $\text{HNO}_3$  a diferentes concentraciones: (a) 10% y (b) 33%. Ambos procedimientos fueron realizados a una densidad de corriente  $J=2.06 \text{ A/cm}^2$  (valor calculado considerando que el área electroquímicamente activa es el 40% del de la superficie expuesta del MC como consecuencia de la presencia de aproximadamente un 60% de partículas) con duración del proceso electroquímico de 1 min. La micrografía (c) muestra el resultado del pulido realizado con ácido acético 99.9% de pureza y NaCl 0.1M a  $J=0.4\text{-}0.8 \text{ A/cm}^2$  durante 15 min. Estos resultados indican que con los tres electrolitos es posible eliminar el aluminio que constituye la matriz metálica. Aunque los electrolitos utilizados en (a) y (b) presentan mayor contenido de agua que (c) el tiempo de exposición de los productos de reacción con la disolución electrolítica puede alterar los productos interfaciales, siendo este el principal inconveniente del procedimiento (c).



**Fig. 2. Microestructura MEB de los MMC Al/SiC después del pulido electroquímico con diferentes medios electrolíticos: (a)  $\text{HNO}_3$  10%,  $J=2.06\text{A/cm}^2$ ,  $t=1\text{min}$ ; (b)  $\text{HNO}_3$  33%,  $J=2.06\text{A/cm}^2$ ,  $t=1\text{min}$ ; (c) ácido acético 99.9% con NaCl 0.1M,  $J=0.4\text{-}0.8\text{ A/cm}^2$ ,  $t=15\text{min}$ .**

Las micrografías (a) y (b) muestran que con las dos concentraciones de  $\text{HNO}_3$  y bajo las condiciones electroquímicas utilizadas se obtienen las condiciones apropiadas para la exploración de la interfase metal-SiC.

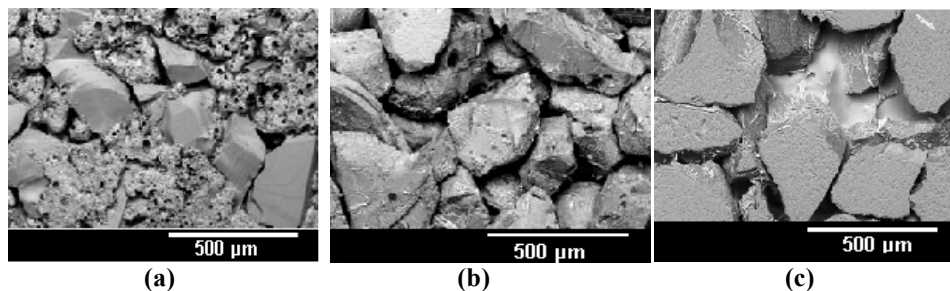
### 3.2 Determinación de la densidad de corriente.

Una vez determinadas las ventajas de utilizar  $\text{HNO}_3$  como electrolito, se procede a determinar la intensidad de corriente apropiada y su efecto sobre el metal y la interfase metal-SiC, utilizando como electrolito  $\text{HNO}_3$  10%. Para ello se realizaron 9 experimentos en los cuales se varió además de la densidad de corriente el tiempo del procedimiento, tal como se aprecia en la Tabla 1.

Experimento N°	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Corriente (A)	0.01	0.1	0.1	0.5	0.5	0.5	1	1	1
$J(\text{A/cm}^2)$	0.02	0.21	0.21	1.03	1.03	1.03	2.06	2.06	2.06
tiempo (min)	20	30	60	1	2.5	5	1	2.5	5

**Tabla 1. Condiciones experimentales del pulido electroquímico realizado a 9 secciones de la misma muestra de Al/SiC utilizando  $\text{HNO}_3$  10% como electrolito diferentes intervalos de tiempo y densidad de corriente (J).**

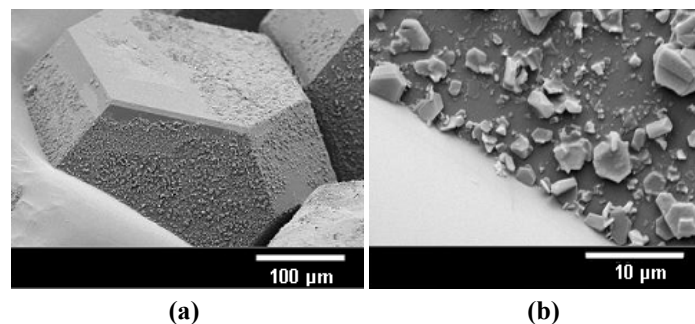
Las micrografías MEB de la Figura 3(a) y 3(b) muestran imágenes del pulido electroquímico en los que las condiciones experimentales no son adecuadas para el estudio de la interfase metal-partícula. En la micrografía 3a se aprecia el caso en el que la densidad de corriente aplicada no es suficiente para promover la eliminación del Al, mientras que en la imagen 3b se aprecian las consecuencias cuando el procedimiento electroquímico es demasiado prolongado y tanto la matriz metálica como los productos interfaciales formados son eliminados. En contraste, la micrografía (c) es un ejemplo de las condiciones de pulido electroquímico adecuadas, mostrando que la eliminación del metal ha sido controlada, apreciándose claramente la interfase metal-partículas a la vez que se conservan los productos interfaciales. En general, se encontraron las mejores condiciones en intervalos de tiempo comprendidos entre 1-5 min y con densidad de corriente entre 1-2  $\text{A/cm}^2$ .



**Fig. 3.** Micrografías MEB de MC Al/SiC sometidos a pulido electroquímico con  $\text{HNO}_3$  a diferentes condiciones experimentales: (a)  $J=0.02 \text{ A/cm}^2$ ,  $t=20\text{min}$ ; (b)  $J=0.21 \text{ A/cm}^2$ ,  $t=60\text{min}$ ; (c)  $J=2.06 \text{ A/cm}^2$ ,  $t=1\text{min}$ .

### 3.3 Interfase Al-diamante

Una vez se han optimizado las condiciones experimentales para realizar el pulido electroquímico en el sistema Al/SiC éstas fueron trasladadas al sistema Al/diamante, observándose que el procedimiento electroquímico además de eliminar el metal, conserva los productos interfaciales.



**Fig. 4.** Micrografías obtenidas para el MMC Al/diamante. Utilizando  $\text{HNO}_3$  10% con  $J=1.8 \text{ A/cm}^2$  durante 4 minutos.

Aunque la naturaleza altamente higroscópica del  $\text{Al}_4\text{C}_3$  podría hacer pensar que la disolución acuosa utilizada pueda contribuir a la degradación de este producto, los resultados muestran que para su descomposición hay que considerar otros aspectos (i.e. cinéticos) debido a que en corto tiempo que dura el procedimiento electroquímico el carburo de aluminio se mantiene inalterado. La presencia de  $\text{Al}_4\text{C}_3$  en la interfase pudo corroborarse mediante DRX.

## 4. CONCLUSIONES

Se ha realizado y optimizado el proceso de pulido electroquímico en MMC Al/SiC encontrándose que las condiciones óptimas para los electrolitos  $\text{HNO}_3$  10% y  $\text{HNO}_3$  33% se encuentran en el intervalo de tiempo 1-5 min con densidad de corriente aplicada entre  $1-2 \text{ A/cm}^2$ . Dichas condiciones fueron trasladadas al sistema Al/diamante,

mostrando la eliminación selectivamente de la fase metálica y dejando inalterados los productos interfaciales formados, que pueden ser analizados mediante MEB y DRX.

#### **AGRADECIMIENTOS**

Los autores agraden al “Ministerio de Ciencia e Innovación” por el proyecto MAT2008-05528. También desean expresar su agradecimiento a la “Generalitat Valenciana” (programa de investigación de excelencia PROMETEO proyecto GVPRE/2008/ 244) y a la “Universidad de Alicante” (proyecto GRE08-P13). I.E. Monje agradece por su beca “Santiago Grisolia” a la “Generalitat Valenciana”. J.M. Molina agradece al “Ministerio de Ciencia e Innovación” su contrato “Ramón y Cajal”.

#### **REFERENCIAS**

- CHUNG, D.D.L. & ZWEBEN, C. (2000) Composites for Electronic Packaging and Thermal Management. In: *Comprehensive Composite Materials*. (Ed. by Anthony, K. & Carl, Z.), p. 701. Pergamon, Oxford.
- KHALID, F.A., BEFFORT, O., KLOTZ, U.E., KELLER, B. A., GASSER, P. (2004). Microstructure and interfacial characteristics of aluminium-diamond composite materials. *Diamond and Related Materials* 13, pp. 393.
- PRIETO, R., MOLINA, J.M., NARCISO, J., LOUIS, E. (2008). Fabrication and properties of graphite flakes/metal composites for thermal management applications. *Scripta Materialia* 59, pp. 11.



## **Espumas de magnesio para materiales compuestos interpenetrados**

**J. M. Ferri,**

Instituto Universitario de Materiales de Alicante; Grupo de investigación LMA,  
Universidad de Alicante, España.

**J. Narciso,**

Instituto Universitario de Materiales de Alicante; Departamento de Química Inorgánica,  
Grupo de investigación LMA, Universidad de Alicante, España.

**E. Louis,**

Instituto Universitario de Materiales de Alicante; Departamento de Física Aplicada,  
Grupo de Investigación LMA, Universidad de Alicante, España.

**J. M. Molina**

Instituto Universitario de Materiales de Alicante; Departamento de Química Inorgánica,  
Grupo de investigación LMA, Universidad de Alicante, España.  
(jmmj@ua.es)

### **RESUMEN**

Espumas de magnesio de porosidad abierta y diferentes tamaños y formas de poro han sido fabricadas por el método de replicación. Este método consiste en la infiltración forzada de magnesio líquido en un lecho de partículas empaquetadas de NaCl, que posteriormente son eliminadas por disolución. Dado que estos materiales pueden deteriorarse fácilmente por corrosión en el proceso de disolución de la sal, se ha realizado un estudio de las mejores condiciones de disolución (disolvente, pH, etc...) que llevan a materiales libres de picaduras y estables en condiciones atmosféricas normales. Además, para aumentar la durabilidad de estos materiales en diferentes atmósferas, se han desarrollado diferentes métodos para la protección de su superficie mediante la formación de una capa pasivante, cuyos mejores resultados se han obtenido con disoluciones acuosas de  $\text{CrO}_4^{2-}$  y  $\text{HCO}_3^-$ .

### **1. INTRODUCCIÓN**

Las industrias aeroespacial y de automoción dedican grandes esfuerzos al desarrollo de materiales resistentes y ligeros para una gran variedad de aplicaciones [Conde et al. 2006, Zeng et al. 2008]. Entre los materiales monolíticos más utilizados tradicionalmente por estas industrias destaca el magnesio y sus aleaciones debido a su baja densidad, estabilidad dimensional, buena capacidad de mecanización y relativos bajos costes de procesado. Sin embargo, algunas de las nuevas aplicaciones que están surgiendo requerirán nuevos materiales con propiedades específicas mejoradas y la menor densidad posible.

En busca de materiales muy ligeros estos sectores han apostado por el uso, para determinadas aplicaciones, de espumas de porosidad controlada de magnesio y sus aleaciones. Estas espumas se pueden utilizar directamente para aplicaciones de refrigeración o absorción de impacto o, por otro lado, pueden constituir la base de una familia de materiales compuestos que se denominan de estructura interpenetrada. Así, por ejemplo, si se infiltran con adecuadas matrices poliméricas pueden servir para aplicaciones en disipación de calor para los mencionados sectores. También merece especial mención el hecho de que, debido a la probada biocompatibilidad del Mg [Hutmacher 2000], el sector de la biomedicina está considerando las espumas de Mg como uno de los materiales más prometedores para la fabricación de prótesis, o bien aplicadas directamente, o bien modificadas superficialmente con un material polimérico que favorezca la regeneración del tejido humano.

En la presente contribución se presenta una ruta alternativa de fabricación de espumas de Mg, evitando el uso de agentes espumantes de difícil manejo, y con bajo control en el tamaño y distribución de la porosidad. La preparación de las espumas se consigue mediante el método de replicación, que básicamente consiste en la fabricación de un material poroso a partir de otro en el que la estructura másica del primero se ha conseguido por replicación de la estructura porosa del segundo. También se ha desarrollado un método para la estabilización de la espuma que consiste en una pasivación efectiva de la superficie, la cual se realiza con tratamientos en disolución de distintos agentes químicos.

## **2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL**

### **2.1 Fabricación de preformas**

Las partículas de NaCl utilizadas son de calidad analítica (pureza > 99.5%) y han sido suministradas por Aldrich (St Louis, Missouri, USA). Debido a que la distribución de tamaño es muy ancha (20-500  $\mu\text{m}$ ) éstas se han tamizado y se han distribuido en las siguientes fracciones: 20-38  $\mu\text{m}$ , 38-45  $\mu\text{m}$ , 45-63  $\mu\text{m}$ , 63-150  $\mu\text{m}$ , 150-355  $\mu\text{m}$ , >355  $\mu\text{m}$ . Ocasionalmente también se han fabricado espumas con tamaños de sal promedio del orden de milímetros (2-3 mm). La compactación se ha realizado en crisoles de cuarzo (recubiertos en su interior con nitruro de boro) con un equipo desarrollado en los laboratorios del grupo LMA de la Universidad de Alicante. El equipo permite la fijación del crisol de cuarzo en el que se van adicionando pequeñas porciones de NaCl y se aplican golpes y vibraciones según un procedimiento establecido.

### **2.2 Infiltración de las preformas de NaCl con Mg puro.**

Para realizar dicho proceso se ha utilizado un equipo de infiltración asistido por presión de gas desarrollado por el grupo LMA. El equipo básicamente consta de una cámara de acero inoxidable en la que se ubica, en el interior, un horno eléctrico que alcanza una temperatura máxima de 1200 °C. En la parte superior del crisol de cuarzo se coloca el metal con el que se quiere realizar la infiltración, y este conjunto se coloca sobre un crisol de acero que puede desplazarse verticalmente dentro de la cámara; acto seguido se cierra la cámara y se realiza un vacío primario. Posteriormente se calienta la cámara hasta que se alcanza la temperatura de infiltración, momento en el cual se le aplica presión. Una vez finalizada la infiltración, se desplaza el conjunto de crisoles hasta el

fondo de la cámara, de manera que se produzca una solidificación direccional (esto evita la presencia de porosidad en la muestra).

### 2.3 Disolución de las partículas de NaCl.

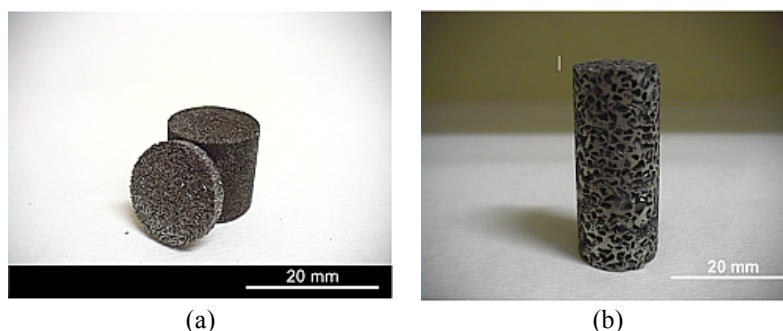
Para la disolución de las partículas de NaCl se ha utilizado una disolución básica de NaOH ( $\text{pH} > 9.5$ ). Con este pH se consigue la disolución del NaCl sin que se deteriore la espuma de Mg. El proceso se lleva a cabo en dos etapas: la primera consiste en introducir la espuma en un vaso de precipitados con agitación magnética, disolviéndose parcialmente la sal; posteriormente se introduce la espuma en un sistema que hace pasar la disolución de forma forzada y unidireccionalmente a través de la espuma, hasta la completa eliminación de la sal. Cabe destacar que la velocidad de disolución puede acelerarse considerablemente calentando la disolución a temperaturas en torno a  $80^\circ\text{C}$ .

### 2.4 Tratamiento anticorrosivo.

Una vez finalizado el proceso de disolución del NaCl y obtenidas las espumas, es necesario un tratamiento anti-corrosión que asegure su estabilidad. Debido a la alta superficie de las espumas los tratamientos clásicos no son efectivos, y se ha desarrollado un proceso específico para las espumas de Mg, tomando como base los trabajos de Conde et al (2006). El tratamiento consiste en sumergir la espuma en un baño de cromato y bicarbonato ( $6.48 \text{ gr/l}$  de  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $3.36 \text{ gr/l}$  de  $\text{HCO}_3^-$ ) durante un tiempo que puede variar entre 6 y 24 horas, dependiendo de las características de la espuma.

## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

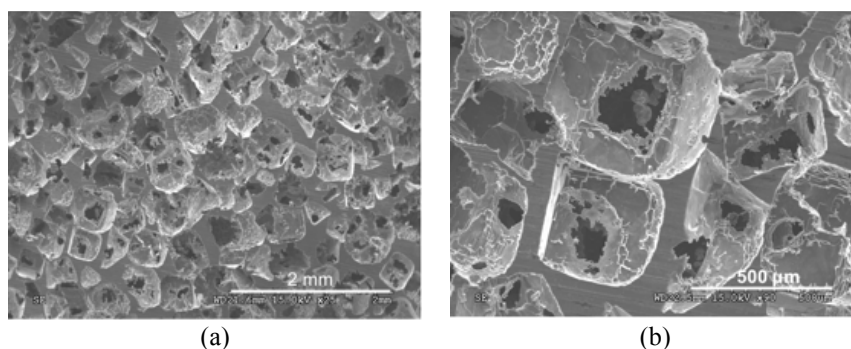
Con el método de compactación utilizado se consigue fabricar espumas de magnesio con fracciones controladas de volumen de poros ( $V_p$ )  $\approx 0.45 - 0.72$ . Esto hace que las densidades de estos materiales sean incluso inferiores a  $0.5 \text{ g/cm}^3$ . La Figura 1 muestra fotografías de piezas de espuma de Mg obtenidas por este método.



**Fig. 1. Fotografías de espumas fabricadas con Mg puro en forma de discos y cilíndricas con tamaños de partícula medios comprendidos en el intervalo  $150\text{-}355 \mu\text{m}$  (a) y en el intervalo  $2\text{-}3 \text{ mm}$  (b).**

Se han investigado los aspectos más importantes en la fabricación de estas espumas, como son: i) tamaño de partículas de NaCl; ii) forma de las partículas de NaCl; y iii) temperatura de infiltración del Mg líquido en las preformas de NaCl empaquetadas. En cuanto al proceso de infiltración, éste no ha supuesto ningún problema, pudiéndose

infiltrar todos los lechos empaquetados (incluso los de menor tamaño) en el intervalo de temperatura seleccionado ( $700^{\circ}\text{C}$  -  $750^{\circ}\text{C}$ ). La Figura 2 muestra micrografías de espumas de Mg que han sido fabricadas por infiltración de partículas cúbicas de NaCl. En ellas se aprecia que la forma de los poros es cúbica y bastante regular, resultado de la replicación de la forma de las partículas de NaCl. Si bien para el proceso de infiltración la forma de las partículas de NaCl no es importante, sí resulta determinante en el subsiguiente paso de disolución.



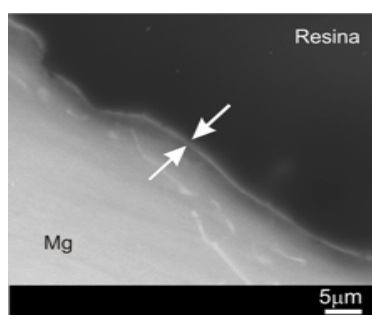
**Fig. 2. (a) Micrografía obtenida con microscopio electrónico de barrido (SEM) de una espuma fabricada con Mg puro con tamaños de partícula medios comprendidos en el intervalo 150-355  $\mu\text{m}$ ; (b) es un detalle de (a) donde se pueden apreciar las cavidades intercomunicadas.**

Como ya se ha comentado, la forma de las partículas de NaCl, y también su tamaño, juegan un papel fundamental en el proceso de eliminación de las mismas en disoluciones acuosas. En general, se disuelven más rápidamente las partículas grandes y redondeadas. De hecho, las espumas fabricadas con la fracción de partículas de menor tamaño presentan problemas de corrosión del Mg debido al gran tiempo necesario para la total disolución del NaCl.

Hasta el momento los mejores resultados de disolución se han obtenido con la utilización de una disolución de NaOH ( $\text{pH} > 9.5$ ). En el proceso de disolución de las partículas de NaCl los grupos hidroxilo ( $-\text{OH}$ ) reaccionan con la superficie virgen del Mg, formando  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . El hidróxido de magnesio formado aparece como una capa adherida y homogénea, libre de defectos, sobre la superficie del Mg, además de ser una capa que le aporta a la superficie cierta polaridad que es beneficiosa para un posterior tratamiento de protección ante la corrosión.

El método estándar de disolución, que consiste en hacer la inmersión de la espuma en un recipiente que contiene la disolución agitada, es solo efectivo para espumas de gran tamaño de poro, debido a que los largos tiempos de exposición de la muestra la deterioran por corrosión. Por esta razón, con el nuevo método, que complementa al anterior, se acelera este proceso de disolución. Así, las muestras se sumergen en NaOH primeramente durante un tiempo relativamente corto (1-2h) y luego se someten a infiltración forzada que completa el proceso de disolución en aproximadamente 1h más. Esta nueva manera de eliminación de la sal permite la fabricación de espumas con poros

de muy pequeño tamaño sin dañar por corrosión la espuma, lo cual es un hito importante en el campo del desarrollo de espumas por el método de replicación. Después de la disolución de las partículas se ha estudiado con detalle el efecto de un tratamiento anticorrosivo con las disoluciones mencionadas de  $\text{CrO}_4^{2-}$  y  $\text{HCO}_3^-$ . Se ha detectado que sobre la superficie del magnesio se forma una capa de espesor nanométrico de óxido (aunque su composición no está todavía clara, parece ser un óxido de cromo (III)) que es densa y homogénea (ver Figura 3). Esta capa estabiliza a la espuma protegiéndola de la corrosión. El grosor de la capa se puede controlar con gran precisión, pudiendo variar desde 100 nm hasta 1 micra, siendo las variables del proceso el tiempo de inmersión y la temperatura de la disolución.



**Fig. 3.** Micrografía obtenida con microscopio electrónico de barrido (SEM) de una espuma fabricada con Mg puro con tamaños de partícula medios comprendidos en el intervalo 150-355 µm que fue sometida a un tratamiento anticorrosión durante 6h y que se ha infiltrado con resina epoxi. La capa modificada rica en Cr se señala con flechas.

#### 4. CONCLUSIONES

Se han manufacturado espumas de Mg mediante el proceso de replicación. Las espumas desarrolladas tienen una porosidad controlada tanto en tamaño como en forma de los poros. Se ha modificado el procedimiento estándar de eliminación del NaCl (agente plantilla) añadiendo un nuevo paso, que consiste en el flujo forzado de la disolución a través de la espuma, reduciendo el tiempo para la disolución completa del NaCl en varias horas, lo que ha permitido fabricar espumas de tamaño de poro inferior a las 20 micras. Además, se ha desarrollado un método para la protección de la superficie de la espuma mediante la formación de una capa pasivante de óxido de cromo.

#### AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer al Ministerio de Ciencia e Innovación la financiación obtenida a través del proyecto “MAGnesium New technological Opportunities – MAGNO”. También desean expresar su agradecimiento a la “Generalitat Valenciana” (proyecto GVPRE/2008/ 244 y al programa de investigación de excelencia PROMETEO). J.M. Molina también quiere agradecer al Ministerio de Ciencia e Innovación por su contrato “Ramón y Cajal”.

**REFERENCIAS**

- CONDE, Y.; DESPOIS, J.F.; GOODALL, R.; MARMOTTANT, A.; SALVO, L. SANMARCHI, C.; MORTENSEN A. (2006). Replication processing of Highly porous materials. *Advanced Engineering Materials.*, 8, pp. 795-814.
- HUTMACHER, D.W. (2000). Scaffolds in tissue engineering bone and cartilage. *Biomaterials*, 21, pp. 2529-2543.
- ZENG, R.; DIETZEL, W.; WITTE, F.; HORT, N.; BLAWERT, C. (2008). Progress and Challenger for Magnesium Alloys as Biomaterials. *Advanced Biomaterials*, 1, pp. B3-B14.

## **Fabricación y caracterización por conductividad térmica de materiales compuestos particulados Mg/Grafito y Mg/SiC**

**J. M. Molina, J. Narciso,**

Departamento de Química Inorgánica, Grupo de investigación LMA, Universidad de Alicante, España.

**E. Louis**

Departamento de Física Aplicada, Grupo de Investigación LMA, Universidad de Alicante, España.

### **RESUMEN**

Se han fabricado y caracterizado (por medida de conductividad térmica) materiales compuestos de matriz magnesio (Mg puro, AM60 y AZ91) y refuerzo cerámico (SiC o grafito) fabricados por infiltración del metal líquido en preformas empaquetadas de partículas. La conductividad térmica de estos compuestos ha sido analizada por medio del esquema analítico de Hasselman-Johnson, que tiene en cuenta la resistencia térmica asociada a la interfase entre matriz y refuerzo. Los resultados indican una fuerte correlación entre resultados experimentales y calculados y establecen como conclusión que Mg y AM60 generan interfases de calidad similar mientras que AZ91 genera interfases térmicamente mejor conductoras.

### **1. INTRODUCCIÓN**

Las aplicaciones que se derivan de los sectores aeroespacial y de automoción exigen el desarrollo continuado de nuevos materiales que, además de ser resistentes y ligeros, cumplan con propiedades cada día más específicas para la función a que se destinan. Entre los materiales monolíticos más utilizados tradicionalmente en estas aplicaciones destaca el magnesio y sus aleaciones debido a su baja densidad, estabilidad dimensional, buena capacidad de mecanización y bajos costes de procesado. No obstante, las actuales aplicaciones de las industrias aeroespacial y de automoción obligan a hacer uso de materiales compuestos que presenten, además de una baja densidad, alta resistencia al desgaste (para aplicaciones estructurales de vehículos) y elevada conductividad térmica (para su uso como disipadores de calor en estructuras de empaquetado electrónico de vehículos aeroespaciales).

Los materiales que parecen ser los mejores candidatos con aquellos formados por un refuerzo de base carbono (SiC, grafito, diamante, etc.) y matriz metálica de Mg puro o alguna de sus aleaciones. Sin embargo, dadas las características del magnesio, que posee una elevada presión de vapor y es muy fácilmente oxidable, el procesado de estos materiales se vuelve muy difícil con muchas de las técnicas tradicionales usadas en la fabricación de materiales compuestos, siendo la infiltración a presión de gas la que

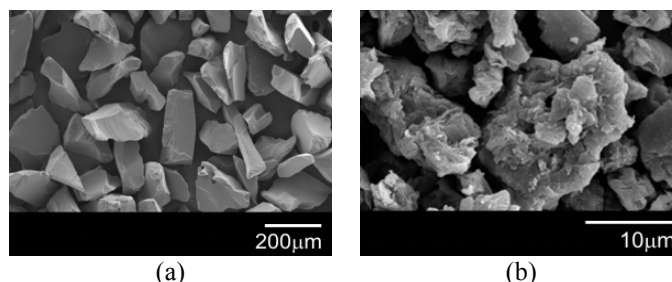
aporta mejores ventajas dada su versatilidad en el uso de atmósferas adecuadas, la posibilidad de hacer piezas en su forma casi definitiva y su relativo bajo coste.

En este trabajo se presentan diferentes materiales compuestos metal/(refuerzo de carbono) donde el metal se ha variado entre Mg puro, AM60 y AZ91 y los refuerzos son partículas de SiC o partículas de grafito. Estos materiales han sido fabricados por infiltración a presión del metal líquido en preformas porosas de refuerzo obtenidas por compactación de partículas de SiC o de grafito. Sus propiedades de transmisión del calor (conductividad térmica) se han medido y los resultados se comparan con los calculados con modelos predictivos.

## 2. MATERIALES Y PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Para la fabricación de los materiales compuestos se utilizaron como matrices metálicas Mg de elevada pureza suministrada por Goodfellow (Cambridge, Inglaterra) y dos aleaciones de uso industrial común (AM60 y AZ91), suministrada por Antolín (Burgos, España).

Como materiales de refuerzo se utilizaron partículas de diferentes tamaños de SiC y grafito. El SiC, de calidad verde (pureza >99%) fue suministrado por Navarro S.A. (Cuenca, España). Las partículas de grafito fueron compradas de Schunk Kohlenstofftechnik GmbH (Heuchelheim, Alemania). Imágenes representativas de ambos tipos de partículas obtenidas por microscopía electrónica de barrido pueden observarse en la Figura 1.



**Fig. 1. Imágenes de microscopía electrónica de barrido de las partículas utilizadas en el presente estudio para la fabricación de materiales compuestos: (a) SiC y (b) grafito.**

## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

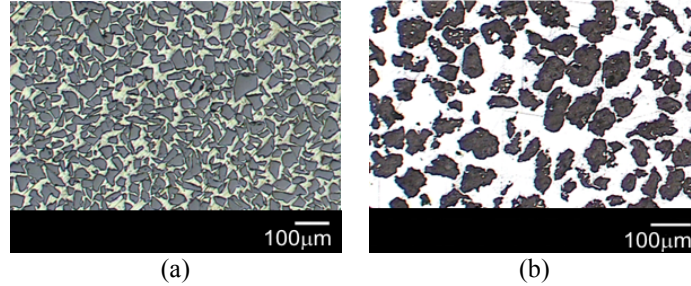
### 3.1 Fabricación de materiales compuestos Mg/grafito y Mg/SiC

Las partículas de refuerzo se compactan en tubos de cuarzo para su posterior infiltración con metal líquido. Esto se consigue mediante la adición de pequeñas cantidades de partículas y el empleo de golpes controlados de un peso móvil y vibraciones. Es muy importante en esta etapa evitar el efecto de segregación.

La infiltración se llevó a cabo a una temperatura de 720°C. El procedimiento empleado es el común para la infiltración de preformas cerámicas en cámara de presión.

La figura 2 muestra micrografías de dos materiales compuestos obtenidos mediante infiltración de partículas cerámicas con Mg líquido.





**Fig. 2. Micrografías de materiales compuestos obtenidos mediante infiltración con Mg puro de compactados formados por: (a) partículas de SiC; y (b) partículas de grafito.**

### 3.2 Análisis de la conductividad térmica

La conductividad térmica de materiales compuestos que contienen inclusiones térmicamente conductoras ha sido estudiada extensivamente. Uno de los modelos analíticos más simples que tiene en cuenta la conductividad de la interfase entre metal y refuerzo es el propuesto por Hasselman y Johnson para partículas esféricas y una matriz libre de poros (Tavangar et al. 2007):

$$K_c = \frac{K_m [2K_m + K_r^{eff} + 2V_r(K_r^{eff} - K_m)]}{2K_m + K_r^{eff} - V_r(K_r^{eff} - K_m)} \quad (1)$$

donde  $K$  es la conductividad térmica,  $K^{eff}$  es la conductividad térmica efectiva,  $V$  es la fracción de volumen de refuerzo, y los subíndices  $c$ ,  $m$  y  $r$  se refieren al material compuesto, a la matriz y al refuerzo, respectivamente. Se ha probado que este modelo tiene gran capacidad predictiva cuando las partículas y la matriz tienen una relación de conductividades cercana a la unidad, que es el caso para partículas de SiC o grafito con Mg o sus aleaciones. La conductividad térmica efectiva de las partículas  $K_r^{eff}$  se puede obtener de la siguiente expresión:

$$K_r^{eff} = \frac{K_r^{in}}{1 + \frac{2K_r^{in}}{D \cdot h}} \quad (2)$$

donde  $K_r^{in}$  es la conductividad térmica intrínseca de las partículas, y  $D$  y  $h$  son el diámetro de partícula medio y la conductividad interfacial, respectivamente.

La conductividad térmica de las muestras se midió por medio de una técnica relativa de estado estacionario. El diseño y construcción de la máquina se ha desarrollado en los laboratorios del grupo LMA de la Universidad de Alicante. La muestra, con dimensiones cilíndricas de 16 mm de diámetro y 40 mm de longitud, se sujeta entre una unidad refrigerada con agua corriente y una referencia de cobre, que a su vez está conectada a un baño estabilizado de agua caliente. Con este sistema, las pérdidas de calor por radiación y convección se pueden considerar nulas; en consecuencia, se pueden tomar los flujos a través de la referencia y muestra iguales. El gradiente de temperatura en la muestra y en la referencia se midió por medio de dos y tres

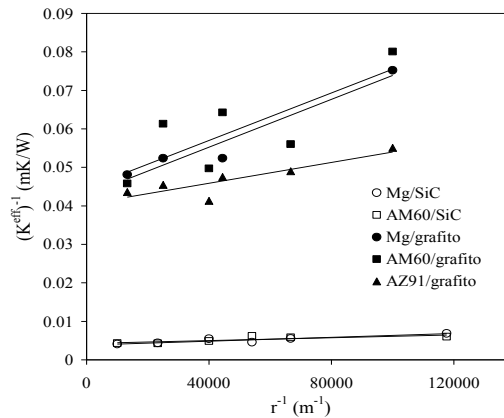
termopares respectivamente. De esta forma se puede determinar la linealidad del gradiente de temperatura. El error asociado a la medida es de alrededor de un 5%. La Tabla 1 muestra los valores medidos de conductividad térmica para los diferentes materiales compuestos fabricados.

Refuerzo		Sistema					
grafito		Mg/C		AM60/C		AZ91/C	
Tamaño partícula	$V_p$	$K_c$	$K_r^{eff}$	$K_c$	$K_r^{eff}$	$K_c$	$K_r^{eff}$
10	0.5	67	13.3	36	12.5	38	18.2
15	0.48	-	-	39	17.9	39	20.4
22.5	0.5	71	19.1	37	15.6	39	21.1
25	0.49	-	-	40	20.1	41	24.2
40	0.5	71	19.1	38	16.3	40	22.0
75	0.46	77	20.8	42	21.8	41	23.0
Refuerzo		Sistema					
SiC		Mg/SiC		AM60/SiC			
Tamaño partícula	$V_p$	$K_c$	$K_r^{eff}$	$K_c$	$K_r^{eff}$		
8.5	0.52	145	146	109	167		
15	0.6	165	180	119	172		
18.5	0.59	185	218	114	162		
25	0.55	165	184	125	205		
43	0.56	187	227	136	236		
100	0.59	199	246	140	233		

**Tabla 1. Conductividad térmica ( $K_c$  (W/m·K)) de los materiales compuestos fabricados e investigados en el presente trabajo.  $r$  y  $V_p$  son el radio medio y la fracción de volumen de refuerzo respectivamente.  $K_r^{eff}$  (W/m·K) es la conductividad térmica efectiva del refuerzo, calculada con el modelo de Hasselmann-Johnson.**

Utilizando la expresión (1) y los valores experimentales de conductividad térmica de los materiales compuestos se puede acceder a la conductividad térmica efectiva de los refuerzos particulados que se han utilizado, siendo esta propiedad dependiente del tamaño de partícula medio utilizado en cada caso. Un resumen de estos datos calculados se recoge en la Tabla 1 (los valores de  $K_m$  utilizados han sido:  $K_m(\text{Mg})=144$  W/mK;  $K_m(\text{AM60})=67$  W/mK;  $K_m(\text{AZ91})=63$  W/mK).

En este punto, y mediante la utilización de la expresión (2) se puede acceder a los datos de la conductividad intrínseca de los refuerzos utilizados (SiC y grafito) y de las conductividades térmicas de las interfases generadas en cada caso para los distintos sistemas metal/cerámica evaluados. Para ello, la Figura 3 muestra las representaciones de  $1/K_r^{eff}$  frente a  $1/r$  para los distintos sistemas.  $K_r^{in}$  será la ordenada en el origen para cada recta de representación y  $h$  su pendiente. Los datos calculados de  $K_r^{in}$  y  $h$  se recogen en la Tabla 2.



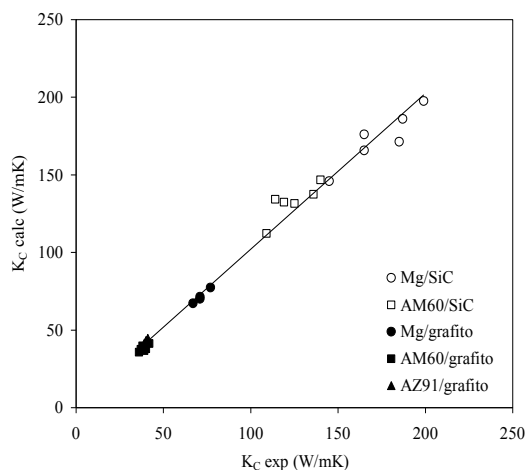
**Fig. 3.**  $1/K_r^{eff}$  frente a  $1/r$  para los distintos sistemas evaluados en el presente trabajo (ver Tabla 1). Las conductividades térmicas intrínsecas para SiC y grafito y los coeficientes térmicos de transferencia para las interfases metal/cerámica derivados de las regresiones lineales de los datos experimentales (ver ecuación (2)) se recogen en la Tabla (2).

	Mg/C	AM60/C	AZ91/C
$h$	3.58e+06	3.56e+06	8.07e+06
$K_r^{in}$	23	22	25
	Mg/SiC	AM60/SiC	
$h$	4.16e+07	4.33e+07	
$K_r^{in}$	259	245	

**Tabla 2.** Conductividades térmicas intrínsecas de los refuerzos investigados en este trabajo  $K_r^{in}$  (W/mK) y coeficientes térmicos de transferencia interfacial  $h$  (W/m<sup>2</sup>K) derivados de regresiones en la Figura 3 (ver ecuación (2)).

Los datos de la Tabla 2 muestran que los valores de conductividad térmica intrínseca derivados para un mismo tipo de refuerzo con distintos metales son muy similares y acordes con lo que cabría esperar ( $K_r^{in}$  (SiC)  $\approx$  250 W/mK y  $K_r^{in}$  (grafito)  $\approx$  23 W/mK). Además, se observa de manera muy clara que la conductancia térmica de la interfase que generan Mg y AM60 es similar para un mismo refuerzo (siendo significativamente mayor para SiC que para grafito). El análisis con la aleación AZ91 indica que para esta aleación su  $h$  es bastante mayor, lo cual puede ser una consecuencia de la interacción química de algunos elementos aleantes con el refuerzo.

En base a estos resultados, se ha aplicado el esquema analítico del modelo de Hasselman y Johnson y se ha comprobado la perfecta adecuación entre los resultados calculados y los medidos experimentalmente (Figura 4).



**Fig. 4. Conductividad térmica experimental frente a la calculada con el modelo de Haselmann-Johnson (Eq. (1)) para todos los compuestos estudiados en el presente trabajo. La línea es una regresión de todos los puntos con ecuación  $K_{c \text{ calc}} = 1.004 \cdot K_{c \text{ exp}} + 1.705$  (nótese que pendiente 1 significa acuerdo perfecto entre las dos series de datos).**

#### 4. CONCLUSIONES

El análisis de los resultados de conductividad térmica de materiales compuestos de matriz magnesio y refuerzo de SiC o grafito permite concluir que el modelo de Hasselman-Johnson resulta perfectamente aplicable en estos sistemas en los que matriz y refuerzo poseen conductividades térmicas no muy diferentes, en acuerdo con trabajos publicados para otros sistemas metal/cerámica. Además, se puede también concluir que la conductancia térmica asociada a la interfase metal-cerámica  $h$  es, para un tipo de refuerzo concreto, similar en las matrices de Mg puro y AM60. Con la aleación AZ91 se consiguen valores de  $h$  mucho mayores. Un análisis pormenorizado de esto está siendo llevado a cabo actualmente.

#### AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer al Ministerio de Ciencia e Innovación la financiación obtenida a través del proyecto “MAGnesium New technological Opportunities – MAGNO”. También desean expresar su agradecimiento a la “Generalitat Valenciana” (proyecto GVPRE/2008/ 244 y programa de investigación de excelencia PROMETEO) y a la “Universidad de Alicante” (proyecto GRE08-P13). J.M. Molina también quiere agradecer al Ministerio de Ciencia e Innovación por su contrato “Ramón y Cajal”.

#### REFERENCIAS

TAVANGAR, R., MOLINA, J.M. Y WEBER, L. (2007). Assessing predictive schemes for thermal conductivity against diamond-reinforced silver matrix composites at intermediate phase contrast. *Scripta Mater.*, 56, pp. 357-360.

## Comportamiento a fatiga de un nanocompuesto Ce-TZP/ $\text{Al}_2\text{O}_3$

A. Mestra, F.G. Marro, Z. de Armas Sancho, M. Anglada

Departamento de Ciencia de Materiales e Ingeniería Metalúrgica, Centro de Integridad Estructural y Fiabilidad de los Materiales CIEFMA, Universitat Politècnica de Catalunya, España.

### RESUMEN

Se ha evaluado la resistencia a flexión biaxial y el comportamiento a fatiga de un nanocompuesto cerámico basado en Ce-TZP y  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Los ensayos se realizaron en flexión biaxial y se ha determinado la resistencia y el módulo de Weibull, así como el límite de fatiga para 106 ciclos con  $R=0.1$  en aire. Los resultados se comparan con el comportamiento de 3Y-TZP bajo condiciones similares.

### 1. INTRODUCCIÓN

Las cerámicas avanzadas basadas en óxido de circonio tienen gran interés tecnológico debido a que poseen una excelente combinación de propiedades mecánicas así como propiedades funcionales importantes que han sido explotadas en la fabricación de diversos dispositivos. De hecho, la 3Y-TZP presenta las mejores propiedades mecánicas entre los óxidos cerámicos de una sola fase: resistencia a la rotura superior a 1000 MPa, tenacidad a la fractura de  $5 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  y dureza superior a 12 GPa. La razón de su excelente tenacidad a la fractura se debe a un mecanismo de aumento de tenacidad por transformación de fase, el cual se origina por la transformación local de fase tetragonal a monoclinica ( $t - m$ ) delante del frente de grieta que viene acompañada por un incremento en volumen. Dado que el material de alrededor no transforma, se inducen tensiones residuales de compresión que se desarrollan en los flancos de la grieta y obstaculizan así su crecimiento (Garvie et al. 1975).

En aplicaciones biomédicas, la 3Y-TZP ha sido utilizada en cabezas femorales, rodillas y, más recientemente en una amplia gama de dispositivos dentales tales como coronas, puentes y pilares (Christel 1989, Piconi et al. 1999 y Denry et al. 2008). Sin embargo, en ambientes húmedos la superficie de 3Y-TZP puede transformarse de forma espontánea y progresiva, con la formación de microfisuras generalmente paralelas a la superficie (Gaillard et al. 2008). Este efecto recibe el nombre de degradación hidrotérmica o degradación a baja temperatura (LTD) (Lawson 1995). La razón de la desestabilización de la fase tetragonal es por la reducción del número de vacantes y de los parámetros de red lo cual origina tensiones residuales que activan dicha transformación (Chevalier et al. 2009). Existen varias estrategias para aumentar la resistencia a la LTD basadas en modificar la superficie, reducir el tamaño del grano tetragonal, o bien en utilizar elementos aleantes distintos. Las dos últimas estrategias

han sido utilizadas en Japón en el diseño de un nanocompuesto cerámico (Ce-TZP/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) formado por Ce-TZP y  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . La presencia de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en el polvo de partida induce un tamaño de grano medio menor que en cerámicas Ce-TZP, mientras que la presencia de ceria induce una mayor estabilidad frente a la degradación (Nawa et al. 1992, Ban et al. 2008). De hecho, entre sus propiedades más interesantes está su mayor resistencia a la LTD y su tenacidad de fractura elevada (Benzaid et al. 2008).

El objetivo del presente trabajo es determinar el comportamiento de Ce-TZP/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  bajo cargas cíclicas y compararlo con el comportamiento de 3Y-TZP, puesto que éste es el material al cual el nanocompuesto pretende sustituir en diversas aplicaciones dentales.

## 2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

### 2.1 Material

El nanocompuesto Ce-TZP/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  fue suministrado por Panasonic Electric Works (Japón) en forma de discos de 50 mm de diámetro y 5 mm de espesor. Los detalles del proceso de fabricación se describen en Tanaka et al. (2002). La microestructura ha sido caracterizada por Marro et al. (2011), obteniendo un tamaño de grano medio de  $0.56 \pm 0.2 \mu\text{m}$  para la fase Ce-TZP y  $0.38 \pm 0.11 \mu\text{m}$  para la  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . La rugosidad de los discos ensayados en estado de recepción fue de  $R_a = 0.51 \mu\text{m}$ . La densidad media medida por el principio de Arquímedes fue de  $5.53 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ . Se midió también por el método de excitación de vibraciones el módulo de Young y el coeficiente de Poisson, encontrando valores de 241 GPa y 0.29, respectivamente.

### 2.2 Ensayos de flexión biaxial

En primer lugar se determinó la resistencia a la rotura de los discos mediante el ensayo de flexión biaxial en su versión de bola sobre tres bolas. Se ensayaron 10 discos en una máquina servo-hidráulica de fatiga INSTRON 1342 a una velocidad de carga de 50 N/s, a una temperatura de 25 °C y con 60% de humedad relativa. Para calcular la resistencia máxima a la rotura se ha utilizado la ecuación propuesta por Börger et al. (2002). Los resultados han sido tratados según la estadística de Weibull y siguiendo la norma ASTM C1686. La probabilidad de rotura viene dada por:

$$P(\sigma_{rot}) = 1 - \exp\left[-(\sigma_{rot}/\sigma_0)^m\right] \quad (1)$$

Los parámetros de la distribución, módulo de Weibull ( $m$ ) y resistencia característica ( $\sigma_0$ ) se determinan a partir de los resultados experimentales. Una vez determinado el valor medio de resistencia a la rotura ( $\sigma_m$ ), se han realizado ensayos de fatiga en el mismo dispositivo de flexión biaxial. Para ello, se han seleccionado cinco niveles de tensión máxima aplicada:  $0.5\sigma_m$ ,  $0.6\sigma_m$ ,  $0.65\sigma_m$ ,  $0.70\sigma_m$  y  $0.75\sigma_m$  con una relación de carga ( $R = \sigma_{min}/\sigma_{max}$ ) de 0.1, una frecuencia de 15 Hz, y un límite a fatiga de  $10^6$  ciclos.

### 3. RESULTADOS Y ANÁLISIS

En la Figura 1 se muestra la representación de Weibull de la probabilidad de rotura en función de la resistencia a flexión biaxial para Ce-TZP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Los parámetros de la distribución, se muestran en la Tabla 1.

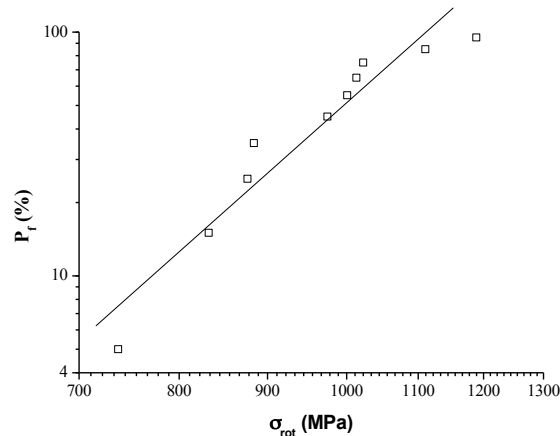


Fig. 1. Probabilidad de rotura en función la tensión biaxial máxima.

$m$	$\sigma_0$ (MPa)	$\sigma_m$ (MPa)
8.4	1019.9	$964 \pm 134$

Tabla 1. Resumen de los resultados de resistencia a la rotura en flexión biaxial.

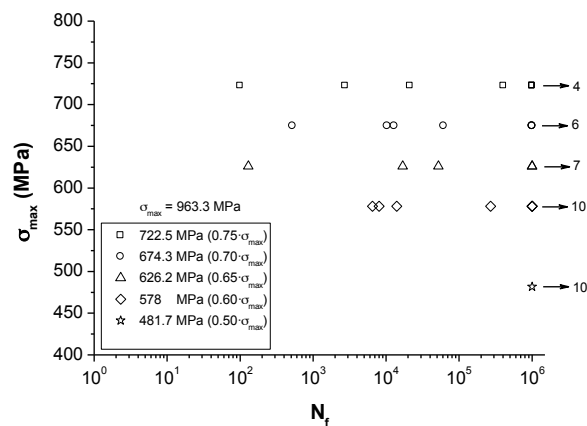
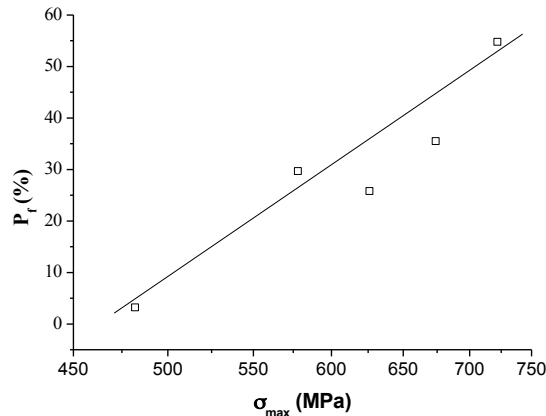


Fig. 2. Tensión máxima cíclica en función del número de ciclos hasta la rotura. Los números al lado de las flechas indican el número de probetas supervivientes.

Los valores indicados en la Tabla 1 son sensiblemente inferiores a los obtenidos por Ban et al. (2008). No obstante, se debe tener en cuenta que los discos estudiados por estos autores eran de dimensiones inferiores (14 mm de diámetro y 0.5 mm de espesor) y con un acabado superficial distinto. En la Figura 2 se muestra la tensión máxima

aplicada en función del número de ciclos hasta la rotura. La elevada dispersión encontrada en los resultados es típica de los materiales cerámicos. Dispersiones similares han sido encontradas en ensayos de fatiga de 3Y-TZP por Casellas (2000).



**Fig. 3. Probabilidad de rotura a fatiga en función la tensión biaxial máxima.**

Los resultados han sido analizados aplicando el método Probit (ASM Handbook Vol 19 1996) para la determinación del límite de fatiga a  $10^6$  ciclos. En la Figura 3 se muestra la probabilidad de rotura a fatiga  $P_f$  para los diferentes niveles de carga evaluados.

De los resultados se desprende que el límite de fatiga para 50% de probabilidad de rotura a  $10^6$  ciclos se sitúa alrededor de 700 MPa. En un trabajo anterior en 3Y-TZP se realizaron ensayos con  $R=0.2$  en barras cilíndricas determinando la resistencia a fatiga para  $10^5$  ciclos (Casellas 2000), encontrando un límite de fatiga (tensión máxima) de 730 MPa. Es de esperar que para  $10^6$  ciclos la resistencia a fatiga sea inferior al correspondiente al nanocompuesto estudiado. Este resultado es a primera vista sorprendente puesto que es bien conocido que los materiales cerámicos con mayor tenacidad también sufren mayor fatiga cíclica. Sin embargo, hay que considerar que durante la aplicación de cargas cíclicas 3Y-TZP es particularmente sensible al crecimiento subcrítico debido a la humedad presente en el aire (Casellas 2000).

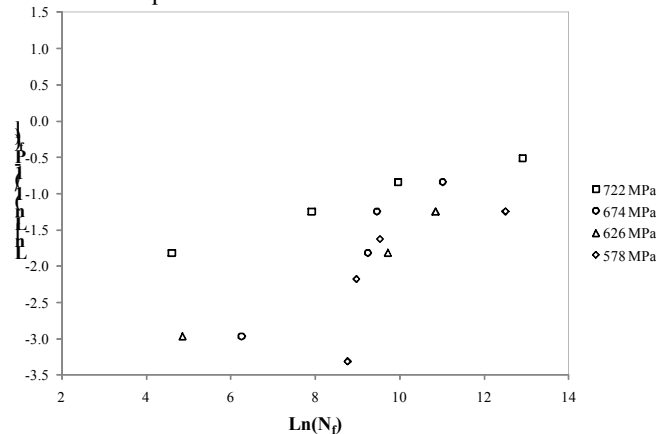
Un método para determinar la relación entre la velocidad de propagación de las grietas naturales durante fatiga y la variación del factor de intensidad de tensiones se basa en la hipótesis de que las microgrietas naturales pre-existentes responsables de la dispersión en los valores de la resistencia a flexión son las mismas que inducen la dispersión en los resultados de fatiga. La distribución de la vida a fatiga viene dada por:

$$P_f(N_f) = 1 - \exp \left[ - (N_f / N_0)^{m^*} \right] \quad (2)$$

En esta ecuación  $N_f$  es el número de ciclos a la rotura y los parámetros de la distribución, el módulo de Weibull  $m^*$  y el número de ciclos característico  $N_0$  se pueden relacionar con los parámetros de la ecuación de la velocidad de propagación de grietas de fatiga, suponiendo que la relación es del tipo  $v = A^*(K_I / K_{Ic})^n$  (Munz y Fett 1999)



y la relación para  $m^*$  viene dada por  $m^* = m/(n-2)$ . Para determinar los parámetros de la distribución de vida a fatiga, se aplicó el método truncado de máxima verosimilitud. Los valores de  $m^*$  determinados varían entre 0.25 para  $0.75\sigma_m$  y 0.5 para  $0.6\sigma_m$ . Su valor medio es 0.44 con lo que el valor medio de  $n$  es de 21.



**Fig. 4. Diagrama de Weibull de la vida a fatiga para distintos niveles de carga.**

Aplicando la mecánica a la fractura elástico lineal se ha estimado el tamaño crítico de los defectos responsable de la rotura final en cada nivel de carga de fatiga utilizando para ello la tenacidad de fractura determinada por Marro et al. (2011) y las ecuaciones del factor de intensidad de tensiones correspondientes a grietas semi-elípticas (Newman y Raju 1981). De la observación de las superficies de fractura no ha sido posible medir con precisión las dimensiones de los defectos responsables de la rotura, pero sí su forma y dimensiones aproximadas. A partir de estas observaciones se ha determinado que los defectos causantes de la rotura final pueden aproximarse mediante una semi-elipse superficial con  $c > a$ , siendo  $c$  el semieje en la superficie. Se ha realizado un cálculo iterativo utilizando las ecuaciones arriba señaladas, partiendo de los valores estimados para así determinar los valores de los semiejes  $a$  y  $c$  del defecto crítico responsable de la fractura final y los resultados se presentan en la Tabla 2.

$\sigma_{\max}$ (MPa)	722	674	626	578
$a$ ( $\mu\text{m}$ )	83	100	124	161
$2c$ ( $\mu\text{m}$ )	696	677	700	699

**Tabla 2. Estimación del tamaño crítico de defecto para los niveles de carga.**

#### 4. CONCLUSIONES

El nanocompuesto Ce-TZP/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  presenta un buen comportamiento a fatiga con  $R=0.1$  y con un límite de fatiga a un millón de ciclos aproximadamente igual al 70% de la resistencia a rotura. Esta resistencia a fatiga y su elevada tenacidad de fractura, hacen al material muy interesante para diversas aplicaciones biomédicas.

#### AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer a Panasonic Electric Works (Japón) por facilitar el material para realizar el estudio y a G. Mateo por su colaboración.

**REFERENCIAS**

- ASM HANDBOOK VOL. 19. Fatigue and fracture.
- ASTM C1683. (2010). Standard practice for size scaling of tensile strengths using weibull statistics for advanced ceramics.
- ASTM F394. (1978). Standard test method for biaxial flexure strength (modulus of rupture) of ceramic substrate.
- BAN, S., SATO, H., SUEHIRO, Y., NAKANISHI, H. y NAWA, M. (2008). Biaxial flexure strength and low temperature degradation of Ce-TZP/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  nanocomposite and Y-TZP as dental restoratives. *Biomed. Mater. Res. Part B: Appl Biomater.* 87B, pp. 492–498.
- BENZAID, R., CHEVALIER, J., SAÂDAOUI, M., FANTOZZI, G., Nawa, M., DIAZ, L., TORRECILLAS, R. (2008). Fracture toughness, strength and slow crack growth in a ceria stabilized zirconia–alumina nanocomposite for medical applications. *Biomaterials* 29, pp 3636–3641.
- BÖRGER, A., SUPANCIC, P. Y DANZER, R. (2002). The ball on three balls test for strength testing of brittle disc: stress distribution of the disc. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 22, pp 1425–1436.
- CASELLAS, D. (2000). Influencia de la microestructura en la fatiga y fractura de circonas estabilizadas con itria y desarrollo y caracterización mecánica de materiales Y-TZP/PSZ. *Tesis doctoral*, Universitat Politècnica de Catalunya
- CHEVALIER, J. Y GREMILLARD, L. (2009). The tetragonal-monoclinic transformation in zirconia: lesson learned and future trends. *J. Am. Ceram. Soc.*, 92 [9], pp. 1901-1920.
- CHRISTEL, P. (1989). Zirconia: the second generation of ceramics for total hip replacement. *Bull. Hosp. Joint. Dis. Orthop. Inst.*, 49, pp. 170–177.
- DENRY, I. Y Kelly, R. (2008). State of the art of zirconia for dental applications. *Dent. Mater.*, 24, pp. 299-307.
- GAILLARD, Y., JIMENEZ-PIQUÉ, E., SOLDERA, F., MÜCKLICH, F. Y ANGLADA, M. (2008). Quantification of hydrothermal degradation in zirconia by nanoindentation. *Acta Mater.*, 56, pp. 4206-4216.
- GARVIE, R. C., HANNINK, R.H. Y PASCOE, R.T. (1975). Ceramic steel?. *Nature* 258, pp. 703–704.
- LAWSON, S. (1995). Environmental degradation of zirconia ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 15, pp. 485-502.
- MARRO, F.G., MESTRA, A. Y ANGLADA, M. (In press). Contact damage on a Ce-TZP/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  composite. *J. Eur. Ceram. Soc.*
- MUNZ, D. Y FETT, T. (1999). *Ceramics*. Springer.
- NAWA, M., NAKAMOTO, S., SEKINO, T. Y NIIHARA, K. (1992). Tough and strong Ce-TZP/alumina nanocomposites doped with titania. *Ceram. Int.* 18, pp. 11–17.
- NEWMAN J., RAJU I. (1981). An empirical stress-intensity factor equation for the surface crack. *Eng. Fract. Mech.* 15, pp. 185-192.
- PICONI, C. Y MACAURO, G. (1999). Zirconia as a ceramic biomaterial. *Biomaterials*, 20, pp. 1–25.
- TANAKA, K., TAMURA, J., KAWANABLE, K., NAWA, M., OKA, M., UCHIDA, M., KOKUBO, T. Y NAKAMURA, T. (2002). Ce-TZP/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  nanocomposite as a bearing material in total joint replacement. *J. Biomed. Mater. Res*, 63, pp. 262–270.

## **Thermal conversion of phenolic resin based CFRPs to CC-Composites controlled by an in-situ Dynamic-Mechanic-Thermal Analysis (DMTA)**

**H. Mucha,**

GABO Qualimeter Testanlagen GmbH, Ahlden, Germany.

**B. Wielage,**

Department of Composites, Technical University of Chemnitz, Germany.

**H. Deckmann**

GABO Qualimeter Testanlagen GmbH, Ahlden, Germany.

### **ABSTRACT**

The thermal conversion of CFRP composites derived from phenolic resins to CC composites is studied by in-situ high temperature DMTA experiments. It is supplemented by TG measurements and investigations of the porosity and the microstructure (FIB, TEM). The microstructural imaging (FIB-microscopy mode) gives a vivid insight how solvents and gaseous reaction products penetrate and leave the matrix. The DMTA-results show a systematics resembling thermo-mechanical fingerprints. Modifications of the raw resins which tend not to change the character of their network also don't change the finger print. When catalysts modify the network the situation differs, then the thermo-mechanical behaviour varies.

### **1. INTRODUCTION**

Carbonaceous matrices (resins) transform under inert gas conditions and increasing temperature in several steps from a polymer to a carbon. The aromatic state is indispensable to create a Carbon yield; the aromatic content dictates its height. Bonds based on delocalized electrons (aromatic bonds) are more stable than those having localized electrons. The high thermal stability of aromatic bonds and the driving force for high temperature structural changes (e.g. graphitization) are quantum mechanical effects.

To a large extent the processes having taken place at low temperature already pre-determine the structure of the high temperature product. Not desired structures generated in CFRPs don't redevelop. Hence the real matrix structure at defined processing steps can serve as quality control measure. The porosity and microstructure of the composites obtained along the processing steps are important structural properties to rate the quality of the composites for their applications.

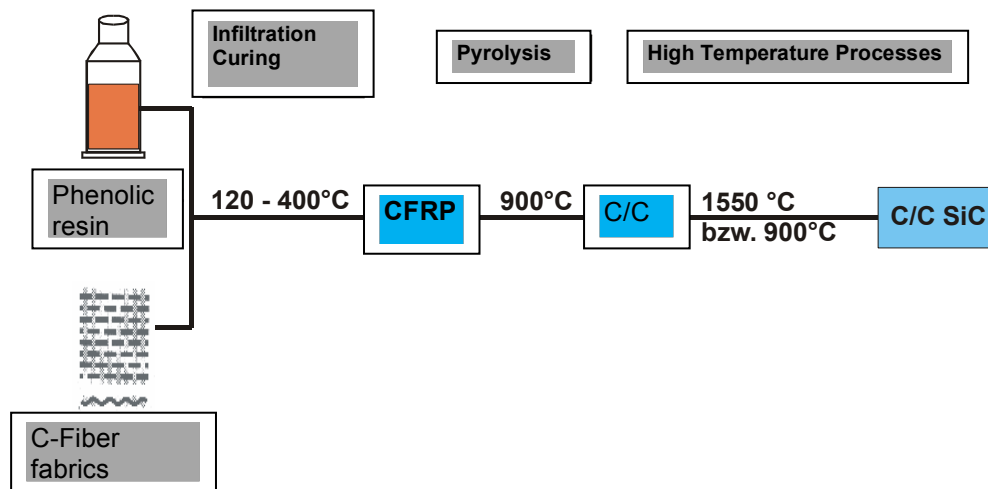
The reproducibility of the quality depends on factors as the raw materials' condition, the existence of adequate time-temperature processing profiles and their precise realisation in fabrication. In-situ pyrolysis experiments performed by a DMTA system up to 1000 °C reveal macroscopic-mechanical consequences of the thermally induced changes on

the microscopical level in the matrix of the composite. The studies are performed on phenolic resins (resol type) and aim to improve the knowledge of their curing behaviour and finally to approve the resins for technical applications requiring an assured quality.

## 2. EXPERIMENTAL

### 2.1 Manufacture of test samples

The process to generate C-Fibre reinforced carbon matrix composites from carbon precursor matrices [1] is sketched below (Fig. 1). It is simulated in an in-situ DMTA experiment. The CFRP samples originate from an early curing step and are subjected to a thermal treatment from RT to 1000°C under inert gas atmosphere in a DMTA machine. The evolution of the microstructure is depicted in the CFRP and C/C state.



**Fig. 1. Schematics of polymer pyrolysis route for making C-Fiber reinforced Ceramics.**

C-Fiber fabrics are stacked (preform) in a mold, filled by phenolic resin (resol) and cured in an autoclave. The experiments apply max. curing temperatures of 120 °C. The removed samples are suitably sized (45 mm x 7 mm x 3 mm) and placed in a 3 point bending assembly (span 40 mm) of a DMTA machine to perform an in-situ pyrolysis (RT-1000 °C) to convert to C/C. The CFRP curing is accompanied by mass losses and density changes, leading to a multiply connected crack system (first segmentation). Since C-fibers don't change the length, the shrinking matrix is forced to compensate the misfit by generating new cracks and/or closed porosity. During the pyrolysis a similar process cases the second segmentation. Both, the resin's condition and the fiber surface chemistry, influence the fiber-/matrix bonding strength and porosity.

### 2.2 Microstructure analyses

Gas from the matrix (solvent, reaction products) drains off by existing channels, pores and favors the creation of new pores in areas under tensile load. FIB and TEM are used

to visualize the microstructure [2, 3]. Electron beam induced degradation of polymer matrices can be avoided by Focused Ion Beam (FIB) technique for imaging. C/C thin films are prepared by FIB in abrasive mode and investigated as thin films by TEM.

### 2.3 In-situ DMTA analyses

The in-situ DMTA analyses are performed in 3 point bending mode within a temperature range of RT up to 1000 °C under inert gas atmosphere [3]. The test conditions approximate the real fabrication conditions. A GABO EPLEXOR 150 N installed at TU Chemnitz is used. It is equipped with a high temperature furnace (1000 °C) and dedicated high temperature sample holders. EPLEXOR systems are predestined by their principle of operation for long lasting high temperature experiments. A high temperature check based on the  $\alpha/\beta$  Phase transformation in Titanium at 882,5 °C (Fig. 2) confirmed the coincidence of measured and expected (literature) temperature of the phase transition in the range of  $\pm 5$  °C.

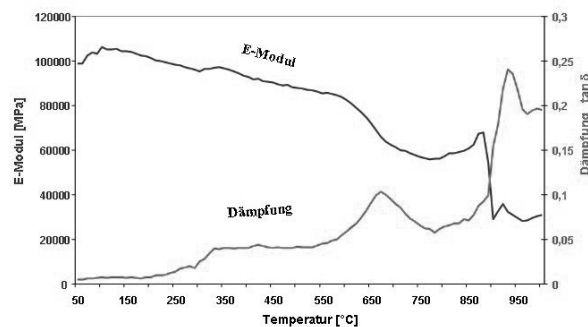


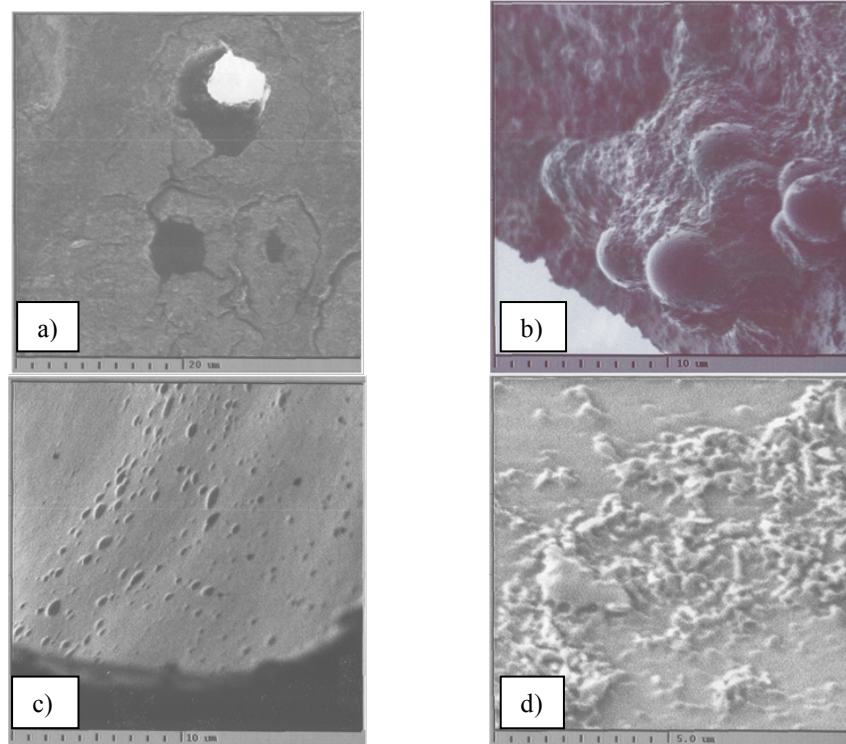
Fig. 2. High temperature calibration of the furnace.

## 3. RESULTS

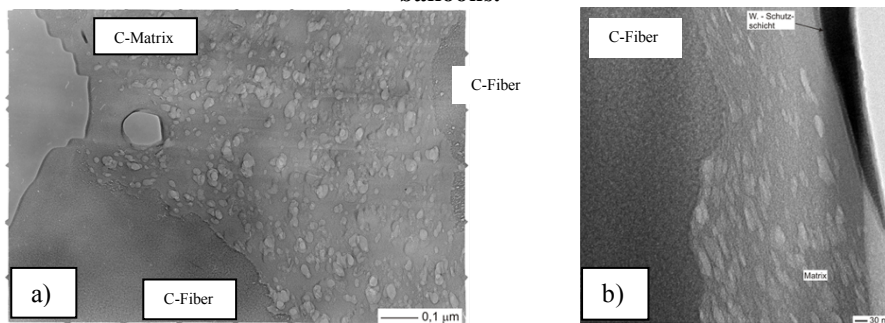
### 3.1 Microstructure

Open channel systems in CFRP materials (Fig. 3a) allow the penetration of gas through the surface between matrix and channel without generating any back-pressure. This route efficiently drains the gas and leads to the accumulation of debris on the inner surface by a mechanism as indicated below. Closed pores (Fig. 3b) are of limited volume. Any gas flow into them increases the inner pressure and therefore gradually reduces the volume stream. The mechanism of the gas penetration takes place via small gas balloons (Fig. 3c) on the inner surfaces of closed and open pores/cracks. They grow, explode and release the contained gas. The sheaths of the collapsing balloons, don't fuse with the surface anymore and therefore form debris (Fig. 3d) which accumulates on the surface. A large volume stream as it is possible in case of open pores consequently creates large amounts of debris on the inner side of the involved pores. The intensity of the penetration process declines, when inside the hosting pore the gas back pressure increases. In open pores that effect does not account and debris can be produced continuously leading to thick layers inside open pores (Fig. 3a).

The microstructures of CFRP materials may vary between matrices of uncracked foams to dense but cracked matrices, depending on the base resin and its processing. A dedicated, tailored and reproducible structure of the matrix always is required.



**Fig. 3. Gas penetration across surfaces from matrix into pores, FIB images; a) open pore with accumulated debris, b) inner surface of a closed pore with gas balloons, c) start of gas penetration on inner surface, d) debris formation by balloons.**



**Fig. 4. C/C composite, FIB thin film, TEM image ; a) cross section perpendicular to C-fibers with C-matrix, b) section along C-fiber with deformed porosity (local strain)**

C/C materials designated e.g. for liquid Silicon infiltration, should have a matrix as dense as possible to protect the embedded C-fibers later. Additional porosity is created

during the thermal treatments. FIB/TEM-lamella reveal the porosity best if two sides of the pores (Fig. 4 a,b) are cut off. C-matrix pores close to C-fibers appear as deformed along the C-fiber axis, reflecting high local stresses in inter fiber regions.

### 3.2 In-situ DMTA analyses

The temperature dependence of the elastic modulus,  $\tan\delta$  and the related mass losses (Fig. 5) reflect curing, bond-transformation and crack processes of the matrix resins (see /4/). The temperature range from 100 °C to 180 °C is dominated by curing effects and associated mass losses. The molar mass increases due to polymerisation and the reaction products cause mass losses. The grown porosity is a reason for a reduced stiffness. Up to about 300 °C the molar mass is assumed to remain unchanged no mass loss occurs and the bridges are transforming due to thermal instabilities /4/ which manifest in an almost unchanged elastic modulus. Above 300 °C crack processes start (declining molar mass), mass losses occur and the porosity increases. The significant decrease in stiffness primarily will be caused by transformations to weaker bonds. This temperature range until recently was of minor practical interest and is not so well investigated /5/. Above 500 °C a recondensation and formation of new aromatic bonds can stiffen the composite (oxidation is excluded) again. Oberlin /6/ performed detailed microstructural TEM analyses of carbon materials and attributed the mass losses above 700 °C mainly to transformations within the solid state leading to structurally higher symmetries and higher stiffness (Marsh model). These trend are confirmed by DMTA.

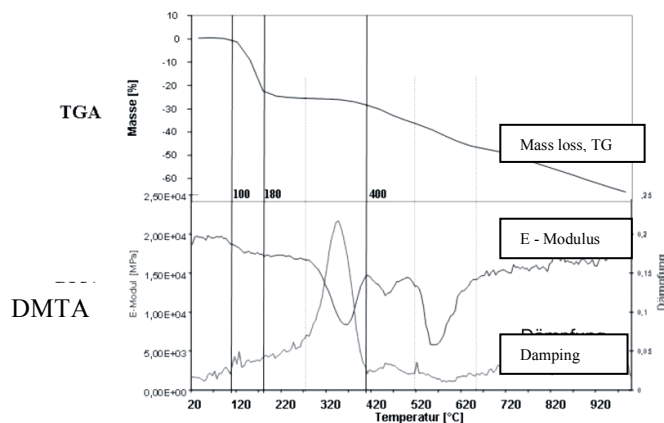


Fig. 5. In-situ DMTA analysis of an experimental resin, E97783 (supplemented TGA).

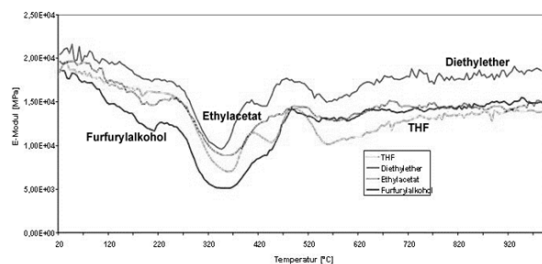
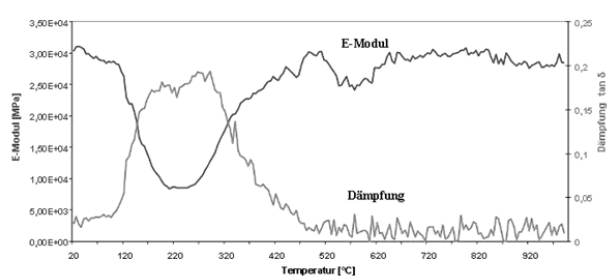


Fig. 6. In-situ DMTA analysis of an experimental resin modified by solvents (base resin: E 97783, Fa. Dynea).

Phenolic resins modified by solvents show significant similarities in  $E(T)$ , and with the base resin (Fig. 6). Network modifications of base resin E 97783 induced by Tetraethoxyorthotitanate change the character of the  $E(T)$  relation essentially (Fig. 7).



**Fig. 7. In-situ DMTA analysis of an experimental resin modified by Tetraethoxyorthotitanate, TEOT (base resin: E 97783, Fa. Dynea)**

#### 4. DISCUSSION AND OUTLOOK

Different routes to modify a base resin (E 97783, solvents, network modifier) are tested. Insight in the processes of the release of gas and generation of porosity is obtained. In-situ DMTA analyses of transforming composites show a thermo-mechanical behaviour concurring with conceptions for phenolic resins focusing on bond stability. DMTA serves important data, complementary to TGA. The resins show close similarities as far as they possess the same network structure. Solvents don't change the network type of a base resin and induce a similar temperature dependence of the elastic modulus,  $E(T)$ . Instead catalytic amounts of TEOT modify the base network and lead to a different finger print of the elastic modulus. The high temperature in-situ DMTA analyses reveal effects of thermally induced micro chemical transformations on a macro scale.

#### REFERENCES

- /1/ Kochendörfer, R.: Liquid Silicon Infiltration – A fast and low cost CMC manufacturing Process, ICCM 8, 1991, Honolulu.
- /2/ Mucha, H et.al.: Focused Ion Beam Preparation Techniques dedicated to the fabrication of TEM-Lamellae of fibre-reinforced composites; Journal of Electron Microscopy, Vol. 54 (1), 2005, pp. 1-7.
- /3/ Mucha, H.: Unters. zur Porositätsentwicklung von Phenolharzen als Polymer- und Kohlenstoffspendematrices in C-Faserverbundwerkstoffen; Dissertation TU Chemnitz, Schriftenreihe: Werkstoffe und werkstofftechnische Anwendungen, Bd. 27, ISSN 1439-1597, 2007.
- /4/ Hultsch, K.: Chemie der Phenolharze, Springer-Verlag, Berlin 1950
- /5/ Gilman, J., W. et.al.: Thermal decomposition chemistry of Polyvinylalcohol, Fire and Polymers II : Materials and tests for hazard prevention, Am. Chem. Soc. Symposium Series 599, 21.-26.8.1994, Washington, DC.
- /6/ Oberlin, A.: High-Resolution TEM Studies of Carbonization and Graphitization; in: Chemistry and Physics of Carbon, Bd. 22, pp. 1 - 144, Ed. Peter A. Thrower, Marcel Dekker Inc, New York, Basel, 1989.



## **Microestructura y propiedades de nanocomposites de oxycarburo sinterizados por diferentes vías**

**M.A. Mazo, C. Palencia, A. Nistal, F. Rubio, J. Rubio, J.L. Oteo**

Departamento de Química-Física de Superficies y Procesos, Instituto de Cerámica y Vidrio, CSIC, España.

### **RESUMEN**

En este trabajo se han obtenido nanocomposites densos en masa a partir de partículas vítreas de oxycarburo de silicio (SiOC), las cuales han sido sinterizadas empleando dos vías distintas.

La primera vía consistió en la aplicación del procesamiento cerámico convencional a polvos de vidrio de oxycarburo. Estos polvos han sido prensados uniaxialmente (50 MPa) y posteriormente las piezas en verde han sido sinterizadas en un horno tubular empleando atmósfera de nitrógeno. Las condiciones del tratamiento térmico han sido 1550 °C y diferentes tiempos de permanencia (4, 8 y 16 horas).

La segunda vía utilizada ha sido la sinterización de los mismos polvos de SiOC mediante descarga eléctrica, empleando un equipo de Spark Plasma Sintering (SPS). En esta segunda vía se ha trabajado variando la presión a la que es sometido el troquel en el interior del equipo (desde 10 hasta 80 MPa) así como la temperatura de trabajo (desde 1300 hasta 1500 °C).

Las diferencias en los dos métodos de sinterización han sido determinadas fundamentalmente mediante el análisis de la variación de la microestructura, así como de ciertas propiedades tales como la microdureza. Independientemente de la vía empleada se han obtenido materiales altamente densificados y con unas propiedades mecánicas superiores a los vidrios convencionales.

### **1. INTRODUCCIÓN**

Los vidrios de oxycarburo de silicio (SiOC) son una modificación de vidrios convencionales donde se ha sustituido parcialmente oxígeno divalente por carbono tetravalente (Pantano et al. (1999)). La incorporación de carbono en la red vítrea fortalece dicha red y supone una mejora en las propiedades mecánicas (Sorarú et al (1996)), térmicas (Renlund et al. (1991), Sorarú et al. (1999)), etc. con respecto a los vidrios convencionales. Los métodos más habituales de obtención son a partir de la pirolisis de precursores obtenidos mediante el proceso sol-gel, polisiloxanos o policarbosilanos.

Recientemente, (Mazo, (2008)) se ha desarrollado un nuevo método de obtención de piezas de vidrio de oxycarburo densas aplicando el procesamiento cerámico tradicional a polvos de vidrio de oxycarburo.

Por otro lado, la sinterización de todo tipo de materiales, empleando descarga eléctrica ha despertado un gran interés en los últimos años tal y como puede apreciarse por la gran cantidad de literatura generada al respecto (Orrù et al. (2009)). Aunque se emplean diversos nombres para referirse a ella, uno de los más populares con el que se conoce esta técnica es SPS (Spark Plasma Sintering). La aplicación de esta técnica con respecto a las convencionales (sinterización sin presión, sinterización mediante prensado en caliente, etc.) supone diferencias que radican en el empleo conjunto de una corriente eléctrica para efectuar el calentamiento y prensado uniaxial, que son: elevadas velocidades de calentamiento ( $\approx 100$  °C/min), disminución de los tiempos de tratamiento (unos pocos segundos), disminución de la temperatura de sinterización (en comparación con los métodos convencionales). Todo esto, hace posible la sinterización de polvos alcanzándose valores de densidad cercanos a los teóricos sin prácticamente crecimiento de grano, hecho que mediante las técnicas convencionales y dependiendo del tipo de material es difícil de conseguir. (Munir et al. (2006)).

En este trabajo se quiere comparar el diferente comportamiento frente a la sinterización de polvos de vidrio de oxycarburo empleando por un lado la vía cerámica convencional y por otro lado, la sinterización asistida mediante descarga eléctrica (SPS). Para ello se estudia por un lado la microestructura y las propiedades de los nanocomposites obtenidos utilizando los dos métodos. Los polvos de vidrio de oxycarburo de partida se obtuvieron mediante pirolisis a 1100 °C en atmósfera inerte de híbridos orgánico-inorgánicos del sistema TEOS/PDMS (tetraetilortosilicato/ polidimetilsiloxano), que a su vez fueron obtenidos mediante el proceso sol-gel.

## 2. EXPERIMENTAL

### 2.1 Preparación de materiales

Los materiales híbridos orgánico-inorgánico se sinterizaron mediante el proceso sol-gel a partir de TEOS y PDMS. Una vez sintetizados, los híbridos orgánico-inorgánicos fueron pre-tratados a 600 °C y molidos. Finalmente, fueron pirolizados a 1100 °C bajo atmósfera de nitrógeno y se obtuvieron los correspondientes vidrios de oxycarburo en polvo.

Estos polvos de vidrio de oxycarburo se sinterizaron de dos maneras diferentes:

En primer lugar, los polvos fueron conformados empleando un prensado uniaxial (50 MPa) y posteriormente las piezas en verde fueron sinterizadas bajo atmósfera de nitrógeno a 1550 °C empleando diferentes tiempos de tratamiento (4, 8 y 16 horas). En segundo lugar, los polvos fueron sinterizados empleando un equipo de SPS en vacío, donde se varió tanto la presión que se ejerce sobre el troquel en el interior del horno durante el experimento desde 10 hasta 80MPa, así como la temperatura de trabajo desde 1300 hasta 1500 °C. En todos los casos se obtienen discos cilíndricos con unas dimensiones aproximadas de 20 mm de diámetro y 4 mm de espesor.

## 2.2 Caracterización de materiales

La microestructura de los nanocomposites de vidrio de oxycarburo sinterizados empleando la vía convencional o por SPS ha sido estudiada a partir de las superficies de fractura de cada uno de ellos mediante microscopía electrónica de barrido con un equipo de emisión de campo (Hitachi S-4700 FE-SEM).

Por otro lado, la densidad real de cada uno de los nanocomposites de vidrio de oxycarburo se ha determinado a partir de las muestras en polvo que presentaban un tamaño de partícula inferior a 100  $\mu\text{m}$ . Las medidas se realizaron con un picnómetro de Helio (Quantchrome Corporation Monosorb Multipycnometer). La densidad aparente se ha calculado a partir de la densidad geométrica. A partir de los valores de densidad aparente y densidad real se ha estimado la porosidad de cada uno de los nanocomposites de vidrio de oxycarburo, definiendo la porosidad (P) mediante la ecuación (1) descrita a continuación:

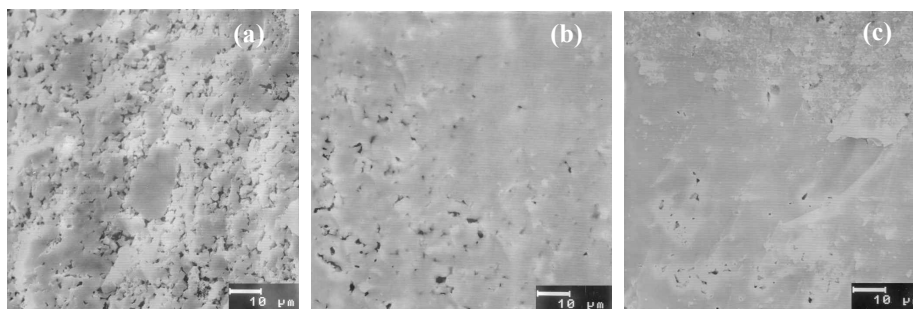
$$P = 1 - (D.\text{aparente}/D.\text{real}) \quad (1)$$

Finalmente, se ha medido la microdureza Vickers de los nanocomposites de vidrio de oxycarburo obtenidos mediante medidas de microindentación. Se ha usado un diamante piramidal Vickers unido a un analizador Leitz. Los valores de microdureza  $H_V$ , se obtienen de la medida de la huella que queda en el material tras 15 s de carga, empleándose una pesa de 4.9 N. Cada ensayo se repitió diez veces mostrándose los resultados como la media de todas las medidas. La microdureza Vickers puede definirse mediante la ecuación (2):

$$H_V = 1.854P/l^2 \quad (2)$$

donde la microdureza Vickers ( $H_V$ ) se expresa en GPa, la carga aplicada (P) se expresa en N y las diagonales de la huella producida en  $\mu\text{m}$ .

## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.



**Fig. 1. Micrografías obtenidas de la superficie de fractura de los nanocomposites de vidrios de oxycarburo de silicio obtenidos mediante la sinterización convencional a 1550 °C durante distintos tiempo de sinterización: (a) 4 horas, (b) 8 horas y (c) 16 horas.**

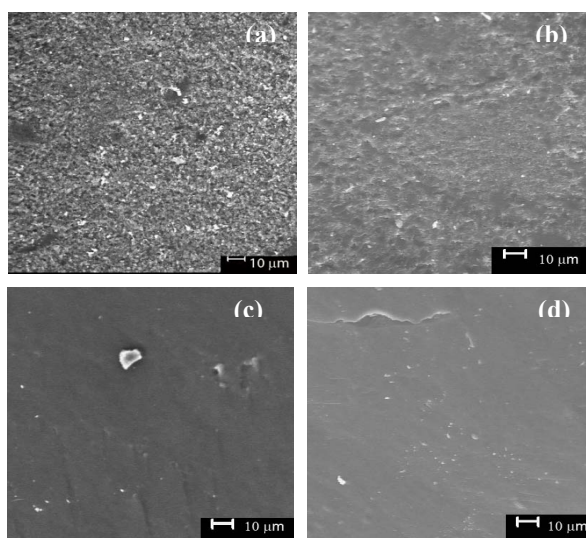
La evolución de la microestructura, ya se empleando la vía convencional o mediante SPS, ha sido seguida mediante microscopía electrónica de barrido a partir de la superficie de fractura de los nanocomposites obtenidos. En la Figura 1 se muestran los

resultados obtenidos tras la sinterización a 1550 °C empleando el método convencional. Tal y como puede apreciarse en la figura 1 a medida que aumenta el tiempo de sinterización a 1550 °C, desde 4 hasta 16 horas, la densificación aumenta, de manera que ya para 8 y 16 horas la densificación alcanzada es muy elevada.

Tiempo (h) a 1550 °C	P (%)	H <sub>v</sub> (GPa)
4	6	9.1
8	0	10.4
16	1	10.0

**Tabla 2. Valores de porosidad y microdureza Vickers de los nanocomposites de vidrio de oxycarburo de silicio obtenidos mediante la vía convencional.**

La microestructura observada mediante microscopia electrónica de barrido concuerda con los valores obtenidos de porosidad, que se recogen en la Tabla 2, donde puede apreciarse como a medida que aumenta el tiempo de tratamiento a 1550 °C disminuye el valor de porosidad del nanocomposite. En la Tabla 2 también están recogidos los valores de microdureza para los diferentes tiempos de permanencia a 1500 °C, todos los valores son muy similares en todos los casos, pero puede apreciarse un ligero aumento que concuerda con la mayor densificación de los materiales. Los valores de microdureza son en todos los casos muy superiores a los de la sílice vítrea que se sitúan entre 6-7 GPa.



**Fig. 2. Micrografías obtenidas de la superficie de fractura de los nanocomposites de vidrio de oxycarburo de silicio obtenidos mediante la sinterización con SPS con diferentes condiciones: 1300 °C (a) 10 MPa, (b) 80 MPa y 1500 °C (c) 10 MPa, (d) 80 MPa.**

En la Fig. 2 se muestra como varia la microestructura de los nanocomposites obtenidos mediante SPS, tal y como puede apreciarse exceptuando la muestra obtenida con las condiciones más suaves (1300 °C y 10 MPa) el resto de los materiales presentan una

elevada densificación. La microestructura observada concuerda tanto con los valores de porosidad, donde esta muestra tiene un 25 % de porosidad, como con la microdureza observada, de nuevo esta muestra es la que presenta un menor valor de microdureza. Los datos de porosidad y microdureza de todos los nanocomposites se muestran en la Tabla 3.

T (°C)	P (MPa)	P (%)	H <sub>v</sub> (GPa)
1300	10	25	6.1
1300	80	6	8.5
1500	10	0	9.6
1500	80	6	9.0

**Tabla 3. Valores de porosidad y microdureza Vickers de los nanocomposites de vidrio de oxycarburo de silicio sinterizados mediante SPS.**

#### 4. CONCLUSIONES

Se han obtenidos materiales densos de vidrio de oxycarburo tanto mediante una sinterización convencional empleando presado uniaxial y tratamiento en atmósfera de nitrógeno a 1550 °C, como mediante la sinterización por descarga eléctrica (SPS) a 1500 °C (10-80 MPa). A partir de la ruta convencional, se han necesitado temperaturas y tiempo mayores para obtener unos resultados modestos de sinterización, mientras que mediante la sinterización por descarga (SPS) se han rebajado tanto la temperatura como el tiempo.

#### REFERENCIAS

- MAZO, M.A. (2008). Nuevo procedimiento de obtención de vidrios de oxycarburo. Estudio de los mecanismos del proceso. Tesis doctoral. Universidad Autónoma de Madrid.
- MUNIR, Z.A., ANSELMINI-TAMBURINI, U., OHYANAGI, M. (2006). The effect of electric field and pressure on the synthesis and consolidation of materials: A review of the spark plasma sintering method. *J. Mater. Sci.*, 41, pp. 763-777.
- ORRÚ, R., LICHERI, R., LOCCI, A.M., CINCOTTI, A., CAO, G. (2009). Consolidation/synthesis of materials by electric current activated/assisted sintering. *Mater. Sci. Eng. R* 63, pp. 127-287.
- PANTANO, C.G., SINGH, A.K. Y ZHANG, H. (1999). Silicon oxycarbide glasses. *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, 14, pp. 7-25.
- RENLUND, G.M., PROCHAZKA, S., DOREMUS, F.H. (1991). Silicon oxycarbide glasses: part I. Preparation and chemistry. *J. Mater. Res.*, 6, pp. 2716-2722.
- SORARU, G.D., DALLAPICCOLA, E., D'ANDREA, G. (1996). Mechanical characterization of sol-gel derived silicon oxycarbide glasses. *J. Am. Ceram. Soc.*, 79, pp. 2074-2079.
- SORARU, G.D., SUTTOR, D. (1999). High temperature stability of sol-gel derived SIOC glasses. *J. Sol-Gel Sci. Tech.* 14, pp. 69-74.



## **Estudio comparativo de dos métodos de calandrado: control por tiempos y por número de etapas**

**A. Jiménez-Suárez, M. Campo, M. Sánchez, A. Ureña**

Departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales, Universidad Rey Juan Carlos,  
Móstoles, España

**I. Gaztelumendi, N. Markaide**

Departamento de Plásticos y Composites, Tecnalia, Parque Tecnológico, Donostia-San  
Sebastián, España.

### **RESUMEN**

El empleo de rutas de calandrado para la dispersión de nanorrefuerzos requiere de un estudio más profundo de los diferentes métodos posibles para evaluar las posibles ventajas no sólo en la dispersión obtenida sino en su escalabilidad a nivel industrial y su complejidad. El presente estudio compara dos técnicas ampliamente usadas, una de control por tiempo de residencia de la mezcla y otra por etapas con reducción de distancia de rodillos progresiva. Se han evaluado las propiedades eléctricas de las matrices nanorreforzadas así como sus propiedades mecánicas a flexión. Se observaron además por SEM las matrices, comprobándose que existían pequeñas diferencias en las dispersiones alcanzadas, pero que no llegaban a traducirse en variaciones sustanciales en las propiedades medidas.

### **1. INTRODUCCIÓN**

Desde su descubrimiento en 1991, los nanotubos de carbono (CNT) se han estudiado para ser empleados en múltiples aplicaciones. Entre las mismas, destaca su empleo como refuerzo en matrices poliméricas, dada la baja concentración necesaria de los mismos para modificar las propiedades de la matriz, sin causar por tanto un incremento de la densidad de los materiales compuestos finales.

La capacidad de refuerzo y modificación de propiedades eléctricas o térmicas de las matrices poliméricas depende en gran medida de que los CNT se encuentren dispersos en la matriz de una manera homogénea y en forma de nanopartículas individuales o de pequeños aglomerados mojados a su vez en su interior por la resina. Esta etapa de la fabricación por tanto, es esencial para conseguir unas buenas propiedades finales de la matriz nanorreforzada (Song et al. 2005).

La dispersión mecánica de los nanorrefuerzos por agitación de alta velocidad y por calandrado han resultado en dispersiones aceptables con menores inconvenientes que las dispersiones por vía química que requieren del empleo y posterior eliminación de disolventes orgánicos (Prolongo et al. 2008). Sin embargo, el uso de estas técnicas aún

requiere de un mayor análisis y comparativa de las diferentes secuencias de dispersión mecánica empleadas, efectividad de variaciones en los parámetros, etc.

El calandrado se presenta como una técnica eficaz a la hora de conseguir una homogeneización del nanorrefuerzo en matrices sin necesidad de añadir disolventes, dado que las fuerzas de cizalladura ejercidas sobre los aglomerados, tienden a favorecer la desagregación de los mismos. Por otro lado, presenta el inconveniente de que las distancias entre rodillos (mínima de de 5  $\mu\text{m}$ ), limitan la reducción del tamaño de los aglomerados, pudiendo permanecer en la resina aglomerados de dimensiones inferiores a 5  $\mu\text{m}$  (Ma et al. 2010).

La presencia de estos aglomerados de pequeño tamaño, distribuidos homogéneamente en la matriz podría, sin embargo, ser eficaz mejorando determinadas propiedades como la conductividad eléctrica o la tenacidad a fractura de los materiales. La presencia de pequeños aglomerados mojados en su interior por la resina, puede actuar consumiendo energía durante la fractura actuando como pequeños materiales compuestos dentro de la matriz nanorreforzada (Thostenson et al. 2006).

La justificación para el empleo de un determinado ciclo de calandrado radica en la eficacia del método en cuanto al grado de dispersión del nanorrefuerzo conseguido, así como en aspectos económicos, tanto de tiempo de procesado como de escalabilidad del proceso a nivel industrial.

El presente estudio compara dos métodos comúnmente empleados basados en un proceso de calandrado secuencial por etapas (Sánchez et al. 2011), y uno de control por tiempo de permanencia de la mezcla en el sistema (Gojny et al. 2005). Se realizaron medidas de la conductividad eléctrica, propiedades mecánicas a flexión, así como una evaluación cualitativa del grado de dispersión mediante microscopía electrónica de barrido (SEM).

## **2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL**

### **2.1 Materiales**

Los materiales empleados para la fabricación de los materiales compuestos nanorreforzados han sido una resina epoxi a la que se le añadieron nanotubos de carbono.

La resina epoxi es una resina de baja viscosidad que consiste en un monómero epoxi de formulación comercial basado en bisfenol A, de nombre *LY1556* de *Araldite*. Al monómero se le añade un endurecedor comercializado bajo el nombre *D50EP* y un acelerador basado en uronas difuncionales comercializado como *UR500* de *Alzchem*. Esta resina está especialmente indicada para procesos de infiltración como RTM o VARIM.

Los nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT) sin funcionalización, *C100 Graphistrength* de *Arkema*, con las características mostradas en la tabla 1.



Número de capas	Diámetro exterior	Longitud	Contenido en C	Tamaño aglomerados
5 – 10	10 – 15 nm	0,1 – 10 $\mu\text{m}$	> 90 wt. %	200 - 500 $\mu\text{m}$

**Tabla 1. Características de los MWCNT C100 Graphistrength.**

## 2.2 Procesado

El procesado de los materiales compuestos consta básicamente de tres etapas: dispersión del nanorrefuerzo, desgasificación, y curado de los materiales compuestos.

La dispersión de los MWCNT se realizó en dos pasos: una primera etapa de agitación de alta energía y una segunda de calandrado. En la etapa de agitación se obtuvo una mezcla de alta concentración de MWCNT ( $\sim 4,4$  % en masa). En la segunda etapa se añadió resina epoxi hasta alcanzar la concentración de nanorrefuerzos deseada en cada caso y se homogeneizó y mejoró la dispersión mediante el calandrado.

La agitación de alta velocidad se realizó con un equipo *Dispermat CA 60*, empleando un disco dentado *cowless* de diámetro 50 mm. La velocidad empleada oscilaba entre las 6000 – 10000 rpm hasta conseguir un efecto “*doughnut*” en el cual la mezcla pasa en su totalidad por el disco, actuando así sobre toda la resina. Tras este proceso, las mezclas se congelaron para evitar posibles reaglomeraciones, y se descongelaron únicamente en el momento de dispersarlas de nuevo con la calandra.

El proceso de calandra se realizó mezclando la cantidad de resina epoxi necesaria con el concentrado preparado previamente para alcanzar las concentraciones necesarias (0,05 – 1,5 % en masa). Se emplearon dos ciclos de calandrado: el ciclo 1 secuencial por etapas, y el 2, de espaciado entre rodillos constante y de control por tiempo de permanencia de la mezcla en el sistema siguiendo las condiciones mostradas en la tabla 2.

Una vez realizada la dispersión se desgasificaron las mezclas mientras se mantenía una agitación con pala en un equipo para colada a vacío modelo *MCP 001 ST* durante 15 minutos. Esta etapa se realizó con agitación para permitir una mejor eliminación de las burbujas incluso en las mezclas con mayor viscosidad.

Finalmente las mezclas se colaban en molde abierto rectangular de dimensiones 130 x 90 mm y espesor variable entre 1 y 5 mm. Estos moldes se curaban durante una hora a 120 °C.

CONTROL POR ETAPAS			CONTROL POR TIEMPOS	
GAP1	GAP2	Nº Etapas	GAP1	GAP2
120 $\mu\text{m}$	40 $\mu\text{m}$	1	15 $\mu\text{m}$	5 $\mu\text{m}$
60 $\mu\text{m}$	20 $\mu\text{m}$	1	<b>Tiempo de Permanencia</b>	
45 $\mu\text{m}$	15 $\mu\text{m}$	1	2 minutos	
15 $\mu\text{m}$	5 $\mu\text{m}$	4		
Velocidad: 250 rpm			Velocidad: 180 rpm	

**Tabla 2. Parámetros utilizados en los dos métodos de calandrado estudiados.**

## 2.3 Caracterización

Las medidas de resistividad eléctrica se hicieron siguiendo la norma ASTM D257. Para ello se emplearon una cámara de resistividad modelo *Keithley 8009* junto con una

unidad fuente-medidora *Keithley 2410*. Se emplearon diferentes voltajes dependiendo de la conductividad de la muestra, variando desde el rango de 1-20 V para las muestras más conductoras, hasta 100 – 500 V para las más aislantes. Las muestras se medían a varios voltajes y en 4 posiciones, para evitar posibles errores en el contacto entre el electrodo de la cámara y la superficie de la probeta, aunque todas las probetas fueron mecanizadas previamente en forma de placas plano-paralelas.

Los ensayos mecánicos de flexión en 3 puntos se realizaron en una máquina universal de ensayos *Instron 5500* con una célula de carga de 10 kN. Las dimensiones de las probetas eran  $12,5 \pm 0,1$  mm de ancho y  $1,5 \pm 0,1$  mm de espesor. La luz empleada para realizar el ensayo fue de 25 mm, con una velocidad de ensayo de 2 mm/min. Se realizaron un mínimo de 5 ensayos por cada material estudiado.

Las probetas se observaron por microscopía electrónica de barrido (SEM) modelo *JSM-5910LV* de *Jeol*, para comprobar de manera cualitativa la presencia de nanorrefuerzo en la matriz polimérica, así como la de aglomerados, y comprobar de esta manera diferencias en la dispersión conseguida por uno y otro método.

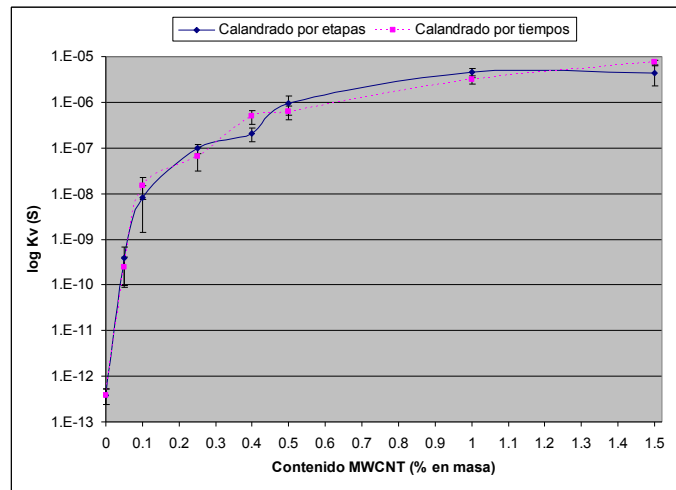
### 3. RESULTADOS

La representación de la conductividad eléctrica volumétrica permite comprobar cómo el umbral de percolación se sitúa en concentraciones muy bajas por debajo del 0,1 % en masa de MWCNT tanto para el método de calandrado controlado por tiempo como por etapas (Fig. 1).

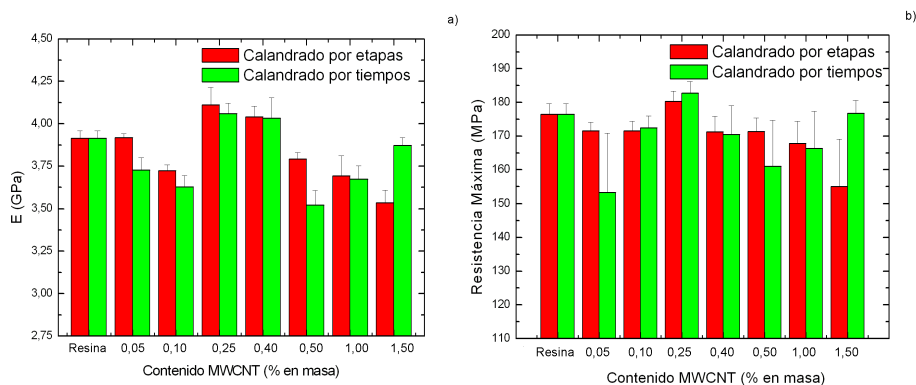
Además la evolución de la conductividad con el contenido de MWCNT es análoga para los materiales fabricados siguiendo sendos métodos de calandrado, por lo que en apariencia, no parece haber diferencias sustanciales en la dispersión que den lugar a diferencias en la conductividad eléctrica para ninguno de las concentraciones estudiadas.

El módulo elástico medido a través de ensayos de flexión en tres puntos, sí que muestran sin embargo una ligera diferencia entre ambos métodos, obteniéndose módulos ligeramente superiores para el método de control por etapas, y en todo caso manteniéndose en valores similares a los de la resina sin nanorreforzar (Fig. 2.a). El cambio en la tendencia para altos contenidos de MWCNT, tiene su explicación en la mayor presencia de defectos debido a las dificultades en la fabricación de los materiales dispersados mediante el primer método de calandrado, debido a que una posible mejor dispersión del nanorrefuerzo que explicaría los resultados hasta el 0,5 % en masa, también causaría un incremento en la viscosidad mayor que sería el motivo de mayores dificultades en el procesado.

Los resultados de la resistencia máxima ofrecida por los materiales al ser ensayados en flexión en 3 puntos, muestran una tendencia similar, observándose una mayor resistencia para los materiales calandrados con control por etapas hasta altos contenidos de MWCNT donde la tendencia vuelve a cambiar (Fig. 2.b). Además este cambio va acompañado por una mayor variabilidad de los resultados para dicho ciclo de calandrado, posiblemente asociado a una mayor cantidad de defectos.

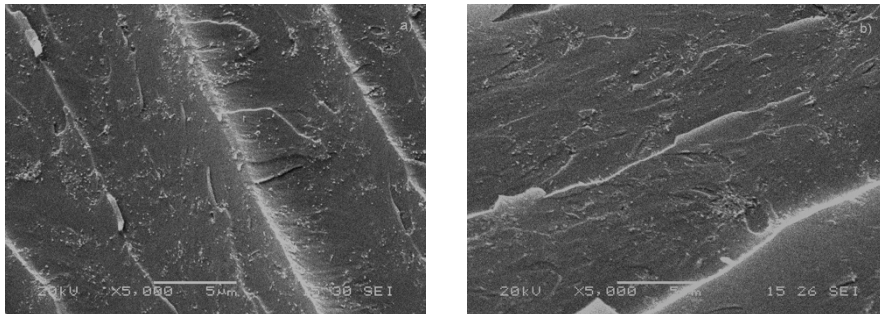


**Fig. 1. Conductividad volumétrica según contenido de nanorrefuerzo para materiales fabricados por ambos métodos de calandrado**



**Fig. 2. a) Módulo y b) Resistencia Máxima de los nanocomposites ensayados a flexión en 3 puntos.**

Dado que las diferencias son pequeñas, y que incluso la presencia de pequeños aglomerados puede tener efectos sobre la conductividad o las propiedades a flexión que enmascaren la eficacia de la dispersión, se llevó a cabo una observación por SEM. Las imágenes de SEM para altos contenidos de MWCNT no permiten sacar conclusiones claras sobre el número de aglomerados presentes en cada una de las muestras, sin embargo, la presencia de nanorrefuerzo homogéneamente distribuido en la matriz, si es más notable en los nanocomposites fabricadas con el método de calandrado por etapas (Fig. 3.a). Los obtenidos mediante calandrado por tiempos, muestran una ligera diferencia en cuanto a la homogeneidad del área cubierta por el nanorrefuerzo, pudiendo considerarse ligeramente peor la dispersión conseguida en el segundo método (Fig. 3.b).



**Fig. 3. Imágenes obtenidas por SEM de nanocomposites con contenido de 1,5 % en masa de MWCNT fabricados por calandrado a) por etapas y b) por tiempos.**

#### 4. CONCLUSIONES

- Ambos métodos resultan eficaces en la dispersión de MWCNT sin funcionalizar hasta contenidos del 1,5 wt.% con pocas diferencias en cuanto a las conductividades eléctricas de los nanocomposites fabricados.
- Se observan pequeñas diferencias en cuanto a las dispersiones conseguidas, presencia uniforme y homogénea del nanorrefuerzo, presentando el método secuencial por etapas una mayor eficacia.
- Las diferencias son mínimas, y por tanto se encubren por otros efectos como la presencia de defectos en el material. Dado que las diferencias son poco significativas, parece interesante decidir en base a otros factores como dificultades, tiempo de procesado o escalabilidad, en los que el método 1 es mucho más favorable, seleccionando por tanto el control por etapas como método eficaz y óptimo para la dispersión de MWCNT en resina epoxi.

#### AGRADECIMIENTOS

Los autores muestran su agradecimiento al Ministerio de Educación y Ciencia [Project MAT2010-20724-C02-01] y la Comunidad de Madrid [Project S2009/MAT-1585].

#### REFERENCIAS

- GOJNY, F.H. WICHMANN, M.H.G. FIEDLER, B. SCHULTE, K.(2005). Influence of different carbon nanotubes on the mechanical properties of epoxy matrix composites – A comparative study. *Compos. Sci. Technol.*, 65,pp. 2300-2313.
- PROLONGO, SG. BURÓN, M. GUDE, M.R. CHAOS-MORÁN, R., CAMPO, M. UREÑA, A. (2008). Effects of dispersion techniques of carbon nanofibers on the thermo-physical properties of epoxy nanocomposites. *Compos. Sci. Technol.*, 68,pp. 2722-2730
- SÁNCHEZ, M. RAMS, J. CAMPO, M. JIMÉNEZ-SUÁREZ, A. UREÑA, A. (2011). Characterization of carbon nanofiber/epoxy nanocomposites by the nanoindentation technique. *Compos. Part B-Eng.*, 42,pp. 638-644
- SONG, Y.S. YOUN, J.R. (2005) Influence of dispersion states of carbon nanotubes on physical properties of epoxy nanocomposites. *Carbon*, 43,pp.1378-1385.
- THOSTENSON, E.T. CHOU, T. (2006). Processing-structure-multi-functional property relationship in carbon nanotube/epoxy composites. *Carbon*, 44,pp. 3022-3029.

## Diferentes técnicas de dispersión de nano-refuerzos de carbono en resinas termoestables

S.G. Prolongo <sup>(1)</sup>, B. Gil Melitón <sup>(1)</sup>, G. del Rosario <sup>(2)</sup>, M.R. Gude <sup>(1)</sup>, A. Ureña <sup>(1)</sup>

<sup>(1)</sup>Dpto. de Ciencia e Ingeniería de Materiales, Universidad Rey Juan Carlos, España.

<sup>(2)</sup>Centro de Apoyo tecnológico, Universidad Rey Juan Carlos, España

### RESUMEN

El presente trabajo recoge los resultados experimentales obtenidos en la optimización de diferentes técnicas de dispersión de nanotubos de carbono en una resina epoxídica. Para ello, se han utilizado varios procedimientos basados en diferentes fuerzas de dispersión y orientación: 1) Físico-Química: dispersión en disolventes y aplicación de ultrasonidos; 2) Eléctrica: aplicación de campo eléctrico; 3) Magnética: aplicación de campo magnético. Se han optimizado las diferentes variables experimentales en cada procedimiento para obtener grados de dispersión aceptables para relativos bajos contenidos de nanotubos de carbono (< 1% en peso). Se han utilizado dos nanorrefuerzos distintos: nanotubos de carbono de pared múltiple sin tratar y funcionalizados con grupos amina.

Los nanocomposites fabricados han sido caracterizados microscópicamente, para analizar el grado de dispersión y orientación de los nanotubos; mecánicamente y térmicamente.

Entre las conclusiones más relevantes que se han podido extraer del trabajo realizado se enumeran las siguientes: 1) No se ha encontrado un procedimiento único ideal para la fabricación de nanocomposites. En función de la técnica aplicada y de las variables experimentales (contenido de nanotubos, funcionalización, etc) es necesario una etapa previa de optimización del procesado. 2) La dispersión con disolventes aporta elevados grados de dispersión del nanorrefuerzo pero presenta varias limitaciones debido a la dificultad de eliminar completamente el disolvente, largos tiempos de fabricación, el uso de disolventes altamente contaminantes, entre otras. 3) El uso de campos eléctricos para dispersar es una metodología novedosa, rápida y eficiente. Su principal limitación radica en la necesidad de tratar los nanorrefuerzos previamente para generar cargas eléctricas en su superficie. 4) La utilización de campo magnético durante el curado favorece la orientación de los nanorrefuerzos en la matriz, esto, en principio, debe favorecer el refuerzo mecánico del material, que se convierte en anisótropo.

## 1. INTRODUCCIÓN

Los nanocomposites de matriz epoxídica están siendo ampliamente investigados en la bibliografía debido al espectacular comportamiento que se espera teóricamente que presenten. Debido a las excelentes propiedades de los nanotubos de carbono (CNT), su adición en bajas concentraciones a estas matrices termoestables debería provocar un interesante aumento de sus propiedades mecánicas, térmicas y eléctricas. Sin embargo, a pesar de la gran cantidad de investigaciones que se han llevado a cabo, todavía no se ha logrado fabricar un nanocomposite que presente estas excelentes propiedades. Por otro lado, existe una gran diversidad de resultados publicados dispares, a veces contradictorios, acerca del efecto de los nanotubos de carbono en el comportamiento de las matrices epoxi. Esto está fundamentalmente asociado a los problemas de fabricación de los nanocomposites [Peng-Cheng, 2010].

A pesar de los numerosos esfuerzos realizados hasta ahora, es necesario seguir trabajando en la optimización de la fabricación de estos materiales, de forma que se extraiga el máximo provecho a los nanorreforzados, es decir, que los nanocomposites presenten excelentes propiedades en todos los ámbitos: propiedades mecánicas (alta resistencia mecánica, elevada capacidad de deformación, alta tenacidad), térmicas (elevada temperatura de transición vítrea, alta resistencia térmica, elevada conectividad eléctrica) y propiedades eléctricas (alta conductividad eléctrica).

El objetivo de este trabajo es analizar la eficiencia de los diferentes procesos de fabricación que actualmente se utilizan para la dispersión de CNTs en matrices epoxídicas. Es necesario estudiar las ventajas y limitaciones de las diferentes técnicas de dispersión, optimizar cada una de ellas, e intentar determinar cuál es la más adecuada o, al menos, orientar hacia donde se deben enfocar los esfuerzos en la optimización de la fabricación de nanocomposites.

## 2. EXPERIMENTAL

### 2.1 Materiales y fabricación

Se ha utilizado una resina epoxi basada en diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA), de 178 g/equivalente epoxi, curada con 4,4'-metilendianilina (DDM), que es una amina aromática con de 49,5 g/equivalente amina. Como refuerzo se han añadido diferentes contenidos de nanotubos de carbono de pared múltiple, Nanocyl-3152, que tienen un diámetro inferior a 9,5 nm, una longitud menor que 1  $\mu\text{m}$  y están formados por 6-10 paredes. Se han utilizado nanotubos sin tratar y funcionalizados parcialmente por el fabricante con grupos amino (< 0,5% en peso).

Primero se prepararon las mezclas de monómero epoxídico y CNTs y se procedía a su dispersión mediante diferentes técnicas. En los nanocomposites con nanotubos funcionalizados, a continuación, se procedía a la aplicación de un tratamiento de precurado (1 h, 130 °C) antes de la adición del entrecruzante para facilitar la reacción química de los grupos amino de los nanotubos con grupos oxirano del DGEBA. Una vez obtenida la mezcla nanorreforzada, se adicionaba el agente entrecruzante en cantidad estequiométrica. A continuación, se llevaba a cabo el curdo térmico en dos etapas: 3 h a 150 °C y 1 h a 180 °C. A continuación, se detallan las diferentes técnicas de dispersión utilizadas.

- A) Uso de disolventes y aplicación de ultrasonidos: El procedimiento utilizado fue desarrollado en trabajos anteriores [SG Prolongo et al, 2008 y 2009] y consiste en la dispersión del nanorrefuerzo en el DGEBA aplicando una serie de etapas de agitación mecánica, calentamiento a temperaturas moderadas y aplicación de ultrasonidos de alta intensidad.
- B) Mini-calandra [Sanchez M et al, 2011]: El procedimiento utilizado ya había sido optimizado por otros autores y consiste en el paso reiterado de la mezcla por la calandra, disminuyendo progresivamente el intervalo de separación (gap) entre los rodillos, desde 120 – 40  $\mu\text{m}$  hasta 15 – 5  $\mu\text{m}$ , a una velocidad constante de rotación de 250 rpm.
- C) Campo eléctrico [CA Martin et al, 2005]: Esta técnica de dispersión es más novedosa por lo que se ha tenido que optimizar para el desarrollo de este trabajo. Primero, se procedió a la carga eléctrica de los nanotubos de dos formas diferentes:
- 1) Carga Positiva (CNT-NH<sub>3</sub><sup>+</sup>): tratamiento de los nanotubos funcionalizados con grupos amina en una disolución concentrada, 0,1N, de ácido clorhídrico.
  - 2) Carga negativa (CNT-DDBS<sup>-</sup>): tratamiento de los CNT sin tratar en una disolución alcohólica de un agente tensioactivo (dodecil benceno sulfonato de sodio, NsDDBS).

Los tratamientos consistían en una agitación mecánica de los nanotubos en las correspondientes disoluciones a 70°C durante 1h. Posteriormente, para separar los nanotubos, los cargados positivamente se separaban por decantación, mientras que los negativos debían ser tratados en una centrífuga en varias etapas. Para asegurar la correcta eliminación del solvente, los nanotubos eran posteriormente introducidos en una estufa de vacío a 120°C durante al menos 24h.

El método de dispersión de los nanotubos en el DGEBA era el mismo independientemente de su carga. Primero, la mezcla epoxi/CNT se sometía a una etapa de agitación mecánica de alta velocidad durante media hora y, a continuación, se procedía a la aplicación del campo eléctrico durante 30 minutos. Se aplicaron dos voltajes distintos, 30 y 220V. El esquema del dispositivo para la aplicación del campo eléctrico se recoge en la Figura 1, que consiste en un contraelectrodo de grafito y un electrodo de gran superficie de cobre rodeando las paredes del molde. El ánodo (polo negativo) cambiará según la carga de los CNTs, siendo el electrodo de cobre al usar CNT cargados positivamente.

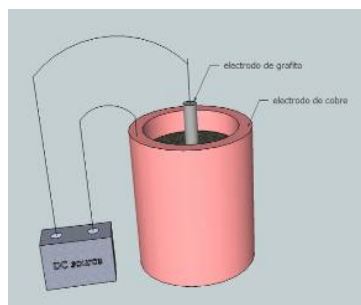
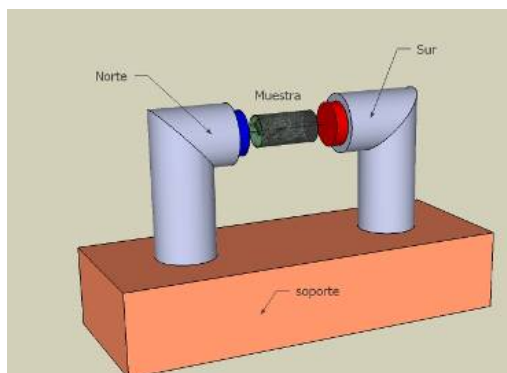


Fig. 1. Esquema del dispositivo de aplicación de campo eléctrico

D) Campo magnético [I T Kim et al, 2010]: A la mezcla DGEBA/CNT una vez dispersada, por cualquiera de las técnicas anteriormente descritas (A, B y C), se le adicionaba el DDM y se procedía a su curado en una estufa a la vez que se aplicaba un campo magnético. La Figura 2 muestra un esquema del dispositivo utilizado, donde la muestra se introducía en un tubo de cristal. Con un medidor de campo magnético (PFE-MFM 3000) se determinó que la intensidad del campo aplicado alcanzaba el valor de 0,29T, a la temperatura de curado.



**Figura 2. Esquema de aplicación de campo magnético**

## 2.2 Caracterización

La morfología de los nanocomposites se determinó mediante varias microscopías electrónicas: de barrido (SEM), de barrido de alta resolución (FEG-SEM) y de transmisión (TEM).

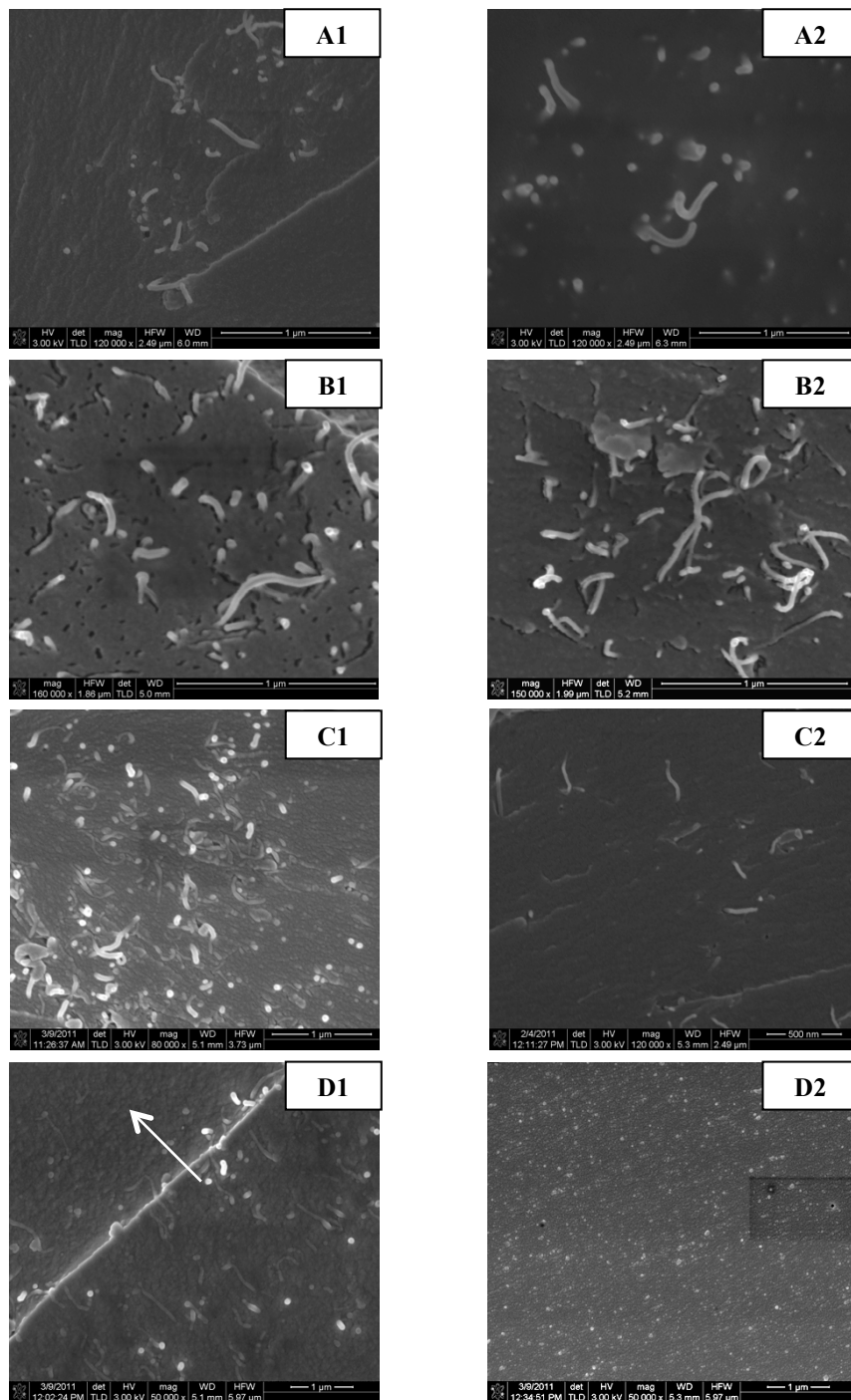
El comportamiento termomecánico de la resina epoxi pura y los nanocomposites se ha estudiado mediante análisis dinámico termomecánico. Todos los ensayos se realizaron en modo voladizo simple a una frecuencia de 1 Hz, entre 30-250 °C, con una velocidad de calentamiento de 2 °C/min.

Se realizaron además ensayos de tracción con una máquina universal equipada con una célula de carga de 5 kN, imponiendo una velocidad de deformación de 5 mm/min.

## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Figura 3 recoge, a modo de ejemplo, micrografías de FEG-SEM de los diferentes nanocomposites. La diferencia entre las micrografías de la izquierda y de la derecha es la naturaleza de los nanotubos: sin funcionalizar (A1, B1) y funcionalizados (A2, B2); cargados positivamente (C1) y negativamente (C2); y vista longitudinal (D1) o transversal (D2) a la aplicación del campo magnético. Aunque es difícil extraer conclusiones en análisis de áreas pequeñas, en general se confirma que los grados de dispersión de los nanorrefuerzos alcanzados son elevados, aunque en la mayoría de las muestras siempre se observaba algún aglomerado aislado de tamaño micrométrico.





**Figura 3. Nanocomposites con 0,1-0,3% de CNTs fabricados con método A (disolvente), con método B (mini-calandra), con método C (campo eléctrico) y con método D (campo magnético).**

Por otro lado, se aprecia que a los mismos aumentos, la longitud de los nanotubos parcialmente extraídos de la matriz (efecto pull out) es muy superior con la dispersión mecánica (método B), lo que implica una menor interacción de los mismos con la matriz. Con campo eléctrico se confirma que se dispersan mejor los nanotubos cargados positivamente, probablemente porque tengan mayor número de cargas en su superficie. Por último, se confirma que la aplicación de fuerzas magnéticas durante el curado provoca una movilidad de los nanotubos, antes de la gelificación de la matriz, presentando un alto grado de orientación en dirección al campo.

En cuanto al comportamiento térmico de los materiales, la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) de la matriz se mantiene prácticamente constante, o incluso, disminuye ligeramente con la adición de CNTs. Sólo los nanocomposites fabricados con campo eléctrico presentan incrementos de  $T_g$  considerables, que podrían estar asociados a una mayor interacción de los nanorrefuerzos con la matriz debido a su carga eléctrica.

En cuanto al comportamiento mecánico de los materiales fabricados, se han extraído conclusiones dispares, así los nanocomposites fabricados con mini-calandra no modifican su comportamiento, mientras que los fabricados con disolvente y, sobre todo, con campo eléctrico presentan interesantes mejoras en su resistencia mecánica y capacidad de deformación. Esto aún se está investigando pero parece estar asociado a la mayor interacción de los nanotubos con la matriz.

#### AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Ministerio de Ciencia e Innovación y a la Consejería de Educación de la Comunidad de Madrid la financiación proporcionada a través de los proyectos MAT2010-20724 y S2009/MAT-1585, respectivamente.

#### REFERENCIAS

- PENG-CHENG M., SIDDIQUI, N. A., MAROM, G., KIM J. K (2010). Dispersion and functionalization of carbon nanotubes for polymer-based nanocomposites: A review Review. *Composites Part A* 41, pp. 1345-1367.
- PROLONGO, S.G., BURÓN, M., GUDE, M.R., CHAOS-MORÁN, R., CAMPO, M. Y UREÑA, A. (2008) Effects of dispersion techniques of carbon nanofibers on the thermo-physical properties of epoxy nanocomposites. *Compos. Sci. Technol.*, 68, pp. 2722-2730.
- PROLONGO, S.G., M. GUDE, A. UREÑA (2009). Synthesis and characterisation of epoxy resins reinforced with carbon nanotubes and nanofibers. *J. NanoSci. NanoTechnol.* 9, pp. 1-7.
- SÁNCHEZ, M. RAMS, J. CAMPO, M. JIMÉNEZ-SUÁREZ, A. UREÑA, A. (2011). Characterization of carbon nanofiber/epoxy nanocomposites by the nanoindentation technique. *Compos Part B: Eng.*, 42, pp.638-644.
- MARTIN, C.A., SANDLER, J.K.W., et al (2005). Electric field-induced aligned multi-wall carbon nanotube networks in epoxy composites. *Polymer* 46, pp. 877-886.
- KIM, I.T., TANNENBAUM, A., TANNEBAUM, R. (2010). Anisotropic conductivity of magnetic carbon nanotubes embedded in epoxy matrices. *Carbon* 49, 54-61.

## **Estudio del comportamiento de nanocomposites de matriz epoxi en medios húmedos agresivos**

**M.R. Gude, S.G. Prolongo, M. Zuazo, A. Ureña**

Dpto. de Ciencia e Ingeniería de Materiales, Universidad Rey Juan Carlos, España.

### **RESUMEN**

En este trabajo se estudia la influencia de la adición de nanorrefuerzos de carbono en la durabilidad de una resina epoxi sometida a un proceso de envejecimiento acelerado a 55°C con una humedad del 95 %. Se ha comprobado que los nanocomposites absorben menos agua que la resina sin reforzar. Además, en general, la disminución de la temperatura de transición vítrea y la pérdida de propiedades mecánicas son menos acusadas, por lo que se puede decir que la adición de nanofibras o nanotubos de carbono a la resina epoxi mejora su durabilidad.

### **1. INTRODUCCIÓN**

La absorción de agua por parte de las resinas epoxídicas cuando se encuentran en ambientes húmedos es una de sus principales desventajas. Dependiendo del endurecedor utilizado y el grado de entrecruzamiento alcanzado, pueden absorber hasta un 12 % de su peso en agua. En particular, las resinas curadas con aminas suelen absorber 2-6 % de agua. Esto provoca plastificación de la resina, reduciendo su temperatura de transición vítrea y empeorando sus propiedades mecánicas.

El objetivo de este trabajo es analizar cómo influye la adición de nanotubos (CNT) y nanofibras (CNF) de carbono en la absorción de agua y la variación de propiedades a tracción y temperatura de transición vítrea durante el envejecimiento de una resina epoxi.

### **2. EXPERIMENTAL**

#### **2.1 Materiales y fabricación**

Se ha utilizado una resina epoxi basada en diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA), de 178 g/equivalente epoxi, curada con 4,4'-metilendianilina (DDM), que es una amina aromática de 49,5 g/equivalente amina. Como refuerzo, se han añadido diferentes contenidos de nanotubos y nanofibras de carbono. Las nanofibras de carbono GANF-1 (Grupo Antolín) tienen un diámetro que puede variar entre 10 y 90 nm y una longitud mayor que 30 µm. Los nanotubos de carbono de pared múltiple Nanocyl-3152 tienen un diámetro inferior a 9,5 nm, una longitud menor que 1 µm y están formados por 6-10 paredes. Mientras que las nanofibras no tienen ningún tratamiento superficial, los nanotubos han sido funcionalizados parcialmente por el fabricante con grupos amino.

La fabricación de los nanocomposites fue llevada a cabo en varias etapas para conseguir una buena dispersión de los nanorrefuerzos en la matriz epoxídica. El procedimiento utilizado fue desarrollado en un trabajo anterior (Prolongo et al. 2008), e incluye la utilización de cloroformo y diferentes técnicas de agitación. Se han fabricado 4 nanocomposites, con diferentes porcentajes en masa de CNF y CNT: 0,25 % CNF (E-0,25NF), 0,5 % CNF (E-0,5NF), 0,1 % MWCNT-NH<sub>2</sub> (E-0,1NT) y 0,25 % MWCNT-NH<sub>2</sub> (E-0,25NT). El contenido de nanotubos es menor que el de nanofibras, debido a su mayor superficie específica, que provoca un importante aumento de viscosidad para contenidos por encima del 0,25 % en masa. Además, como referencia, se ha estudiado también la resina sin reforzar (E-0). El curado de todos estos materiales se ha llevado a cabo en dos etapas: 3 h a 150 °C y 1 h a 180 °C. Además, en los nanocomposites con nanotubos se ha llevado a cabo un tratamiento de precurado (1 h, 130 °C) antes de la adición del entrecruzante, para facilitar la reacción química de los grupos amino de los nanotubos con grupos oxirano del DGEBA.

Para estudiar la durabilidad de estos materiales se ha llevado a cabo un proceso de envejecimiento hidrotérmico acelerado en una cámara climática, a una temperatura de 55 °C con una humedad relativa del 95 %.

## 2.2 Caracterización

La cantidad de agua absorbida se ha determinado por diferencia de masa entre los materiales sin envejecer y tras diferentes tiempos de envejecimiento, utilizando la siguiente ecuación:

$$M_t (\%) = \frac{W_t - W_0}{W_0} \cdot 100 \quad (1)$$

donde  $M_t$  es el porcentaje de agua absorbida en el tiempo  $t$ ,  $W_t$  es la masa de la muestra en el tiempo  $t$  y  $W_0$  es la masa inicial ( $t=0$ ).

Se han realizado ensayos de calorimetría diferencial de barrido (DSC) para determinar la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) de los materiales en el estado inicial y tras 1, 3 y 25 días de envejecimiento. Para ello se ha realizado un barrido desde temperatura ambiente hasta 250 °C, a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min.

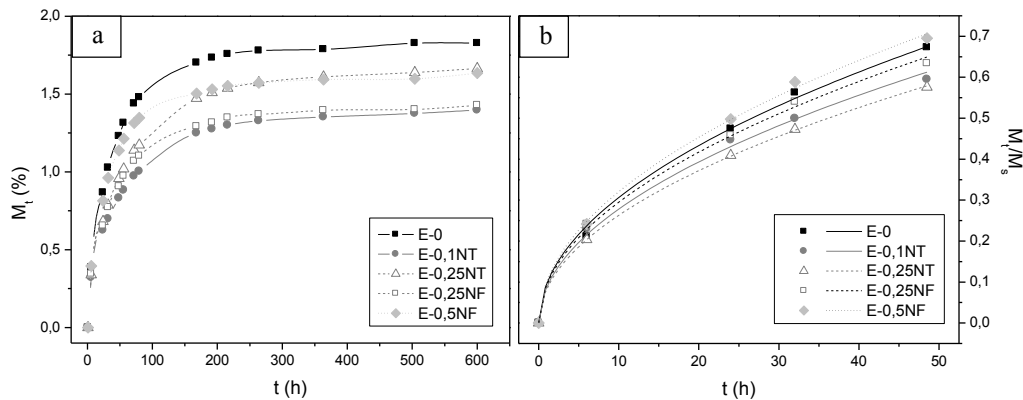
Se realizaron además ensayos de tracción con una máquina universal equipada con una célula de carga de 5 kN, imponiendo una velocidad de deformación de 5 mm/min. Todos los materiales se ensayaron en estado inicial y tras 10 y 60 días de envejecimiento.

## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 3.1 Absorción de agua

La figura 1.a representa las curvas de absorción de agua en función del tiempo de envejecimiento. La máxima cantidad de agua absorbida una vez alcanzada la saturación,  $M_s$ , depende de la composición del material (tabla 1). La resina pura absorbe 1,8 %. Es un valor bajo, pero el hecho de utilizar una amina aromática como endurecedor ha permitido obtener un elevado grado de entrecruzamiento, que hace que la absorción de agua se sitúe en el límite inferior del rango típico de las resinas epoxi curadas con

aminas. Con cualquiera de los contenidos de nanofibras o nanotubos de carbono utilizados el contenido de agua en saturación es inferior al 1,7 %, lo que indica que la adición de estos nanorreforzados reduce la capacidad de absorción de agua de las resinas epoxi.



**Fig. 1. (a) Absorción de agua en función del tiempo de envejecimiento. (b) Ajuste de los datos experimentales a la ecuación (2) para un valor de  $\alpha = 0,5$ .**

	E-0	E-0,1NT	E-0,25NT	E-0,25NF	E-0,5NF
$M_s$ (%)	1,83	1,40	1,66	1,43	1,64
$D$ (cm <sup>2</sup> /s)	$1,65 \cdot 10^{-8}$	$1,15 \cdot 10^{-8}$	$1,11 \cdot 10^{-8}$	$1,31 \cdot 10^{-8}$	$1,66 \cdot 10^{-8}$

**Tabla 1. Porcentaje de agua absorbida en saturación y coeficiente de difusión.**

Como se puede observar en la figura 1.a, las curvas de absorción presentan dos partes bien diferenciadas. En la primera, la ganancia de masa se produce rápidamente, y luego aumenta muy lentamente hasta que las muestras están completamente saturadas. Según Alfrey y colaboradores (1966), la difusión de agua en polímeros amorfos se puede clasificar en tres tipos, dependiendo de si la velocidad de difusión es mucho más lenta (caso I), mucho más rápida (caso II) o comparable (difusión anómala) a la velocidad de los procesos de relajación. El comportamiento observado en la figura 1.a se puede simular utilizando diferentes modelos, como el modelo difusional en dos etapas: la primera está controlada por la difusión y cumple la ley de Fick (caso I), mientras que la segunda está controlada por la relajación (caso II) (Bao et al. 2001). Para comprobar si la primera etapa está controlada por la difusión, se ha aplicado la siguiente ecuación al tramo inicial de las curvas:

$$\frac{M_t}{M_s} = k \cdot t^\alpha \quad (2)$$

donde  $M_s$  es la cantidad de agua absorbida por el polímero saturado y  $k$  y  $\alpha$  son parámetros del sistema. El tipo de difusión está determinado por el valor de  $\alpha$ : 0,5 para el caso I,  $\geq 1$  para el caso II y entre 0,5 y 1 para sistemas anómalos. La figura 1.b muestra los valores experimentales junto con los valores de la ecuación para  $\alpha = 0,5$ . Como se puede observar, el ajuste entre los datos experimentales y el modelo es muy bueno, tanto para la resina como los diferentes nanocomposites. Esto indica que su

comportamiento sigue la ley de Fick y que, por tanto, se puede obtener el coeficiente de difusión aplicando la segunda ley de Fick. Se ha utilizado una simplificación de esta ley propuesta por Crank (1994), que se puede aplicar en el estadio inicial del proceso de absorción, cuando  $M_t/M_s < 0,6$ :

$$\frac{M_t}{M_s} = \frac{4}{h} \cdot \sqrt{\frac{D \cdot t}{\pi}} \quad (3)$$

donde  $D$  es el coeficiente de difusión y  $h$  es el espesor de la muestra. En la tabla 1 se muestran los valores de los coeficientes de difusión de los diferentes materiales estudiados. En general, los valores de  $D$  de la resina epoxi disminuyen del orden del 20-30 % al añadir CNF o CNT. Esto indica que los nanorrefuerzos utilizados, además de reducir la cantidad máxima de agua que puede absorber la resina, también reducen la velocidad a la que difunde el agua en el interior de la misma. Esto puede deberse a que tanto las nanofibras como los nanotubos de carbono se introducen en el volumen libre de la resina, reduciendo el espacio disponible para ser ocupado por el agua, y además entorpecen su avance mediante la creación de caminos tortuosos para la difusión de las moléculas de agua.

### 3.2 DSC

La figura 2 muestra los valores de temperatura de transición vítrea obtenidos mediante ensayos de DSC en el estado inicial y tras 1, 3 y 25 días de envejecimiento. La tendencia general es una disminución de  $T_g$  bastante lineal con el contenido de agua absorbida. Sin embargo, en la mayoría de los materiales, tras 3 días de envejecimiento se produce una pequeña recuperación de la  $T_g$ , independientemente de la cantidad de agua absorbida.

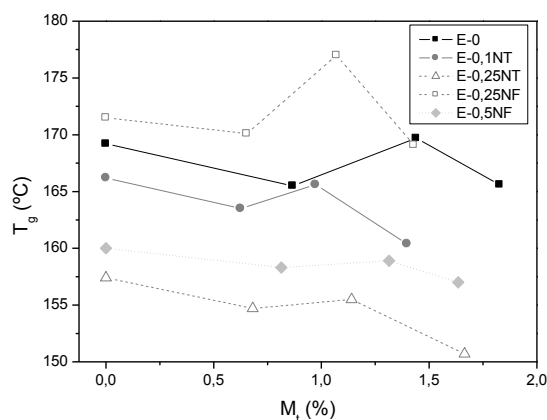


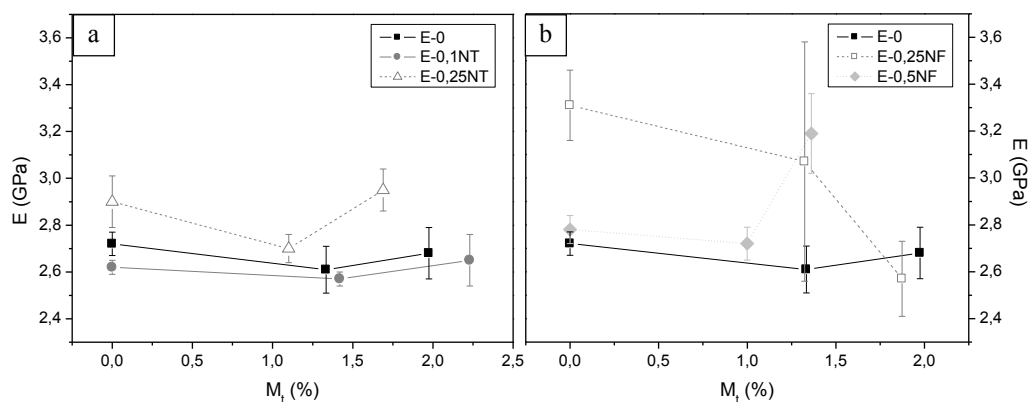
Fig. 2.  $T_g$  (°C) obtenida mediante ensayos de DSC.

Tras 25 días de envejecimiento, el resultado es una disminución de  $T_g$  del orden de 2 °C por cada 1 % de agua absorbida, excepto en los nanocompuestos con nanotubos, que la caída es de 4 °C/% agua absorbida. Esto se debe a que el agua absorbida por la resinas epoxi difunde en la red y rompe las fuerzas de van der Waals entre cadenas, lo que provoca hinchamiento y aumento de movilidad de cadenas, plastificando la resina. La

plastificación implica la interacción de las moléculas de agua con grupos polares de la resina, y es la responsable de la disminución de  $T_g$ .

### 3.3 Tracción

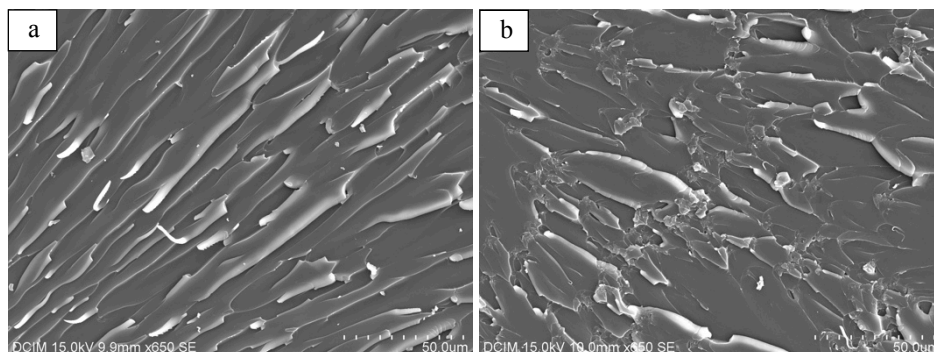
La plastificación producida por la absorción de agua empeora las propiedades mecánicas de la resina epoxi sin reforzar y nanorreforzada. Tras 10 días de envejecimiento hidrotérmico todas las propiedades determinadas a partir de los datos de los ensayos de tracción (módulo de Young, resistencia a tracción y deformación de rotura) disminuyen ligeramente. El descenso más acusado, tanto de módulo (figura 3) como de resistencia a tracción, se ha producido en el nanocomposite E-0,25NF, que es el material con mejores propiedades iniciales.



**Fig.3. Módulo de Young de los nanocomposites con CNT (a) y CNF (b) en función de la cantidad de agua absorbida.**

El módulo de Young ( $E$ ) experimenta una recuperación en la etapa final del envejecimiento, de forma que las resinas sin reforzar y con nanotubos vuelven a tener el valor de partida. El nanocomposite E-0,5NF mejora considerablemente su rigidez, obteniéndose un valor un 15 % mayor que antes del envejecimiento. Algo similar ocurre con la resistencia a tracción y la deformación de rotura, aunque en estos casos la recuperación de propiedades es menos significativa.

Esta recuperación de propiedades mecánicas tras un largo periodo de envejecimiento puede deberse a un cambio en la forma en la que el agua se encuentra unida a la resina epoxi. Inicialmente existe un único puente de hidrógeno entre ellas (agua enlazada tipo I), pero, una vez alcanzada la saturación, se establecen conexiones múltiples (agua enlazada tipo II) (Zhou y Lucas 1999). El agua enlazada tipo II no actúa como plastificante, sino que provoca un entrecruzamiento secundario que en la resina epoxi, que puede mejorar su rigidez. El nanocomposite E-0,5NF es el que más mejora, debido a que tiene más tiempo para esta transformación, ya que es el material que alcanza más rápido la saturación (figura 1.b). Esta mejora de propiedades provoca además cambios en las superficies de fractura (figura 4). En el nanocomposite envejecido la superficie es mucho más rugosa y los ríos de clivaje presentan menos direccionalidad que en el material sin envejecer.



**Fig. 4. Micrografías SEM del nanocomposite E-0,5NF sin envejecer (a) y después de 60 días de envejecimiento (b).**

#### 4. CONCLUSIONES

La adición de CNF y CNT mejora la durabilidad de la resina epoxi, reduciendo tanto la cantidad máxima de agua absorbida como el coeficiente de difusión de la misma. La razón es que los nanorrefuerzos ocupan parte del volumen libre de la resina y entorpecen el avance del agua, dando lugar a caminos tortuosos. En la mayoría de los casos, la pérdida de propiedades mecánicas a tracción es menos acusada en los nanocomposites que en la resina, produciéndose incluso una mejora en el módulo y la resistencia a tracción del nanocomposite con 0,5 % CNF tras 60 días de envejecimiento.

#### AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Ministerio de Ciencia e Innovación (MAT2010-20724) y la Consejería de Educación de la Comunidad de Madrid (S2009/MAT-1585) la financiación concedida. M.R. Gude agradece a la Consejería de Educación de la Comunidad de Madrid y el Fondo Social Europeo su contrato de investigación.

#### REFERENCIAS

- ALFREY, T., GURNEE, E.F., LLOYD, W.G. (1966). Diffusion in glassy polymers. *J. Polym. Sci. C*, 12, pp. 249-261.
- BAO, L.R., YEE, A.F., LEE, C.Y.C. (2001). Moisture absorption and hygrothermal aging in a bismaleimide resin. *Polymer*, 42, pp. 7327-7333.
- CRANK, J.J. (1994). *The Mathematics of Diffusion*. Clarendon, Oxford.
- IVANOVA, K.I., PETHRICK, R.A., AFFROSSMAN, S. (2000). Investigation of hydrothermal ageing of a filled rubber toughened epoxy resin using dynamic mechanical thermal analysis and dielectric spectroscopy. *Polymer*, 41, pp. 6787-6796.
- PROLONGO, S.G., BURÓN, M., GUDE, M.R., CHAOS-MORÁN, R., CAMPO, M. Y UREÑA, A. (2008) Effects of dispersion techniques of carbon nanofibers on the thermo-physical properties of epoxy nanocomposites. *Compos. Sci. Technol.*, 68, pp. 2722-2730.
- ZHOU, J., LUCAS, J.P. (1999). Hygrothermal effects of epoxy resin. Part I: the nature of water in epoxy. *Polymer*, 40, pp. 5505-5512.



## **Nuevos actuadores elatoméricos basados en nanocompuestos de silicona-nanopartículas de carbono**

**M.A. Lopez Manchado**

Departamento de nanomateriales poliméricos y biomateriales, Instituto de Ciencia y Tecnología de Polimeros, CSIC, España.

### **RESUMEN**

Durante los últimos años, ha surgido un enorme interés en el desarrollo de *"materiales inteligentes"* debido a su capacidad de responder a una variedad de estímulos externos (temperatura, luz, pH, campos eléctricos, magnéticos, etc) variando su forma o tamaño. Pero, sin duda, una de las aplicaciones más atractivas de estos materiales se basa en el desarrollo de actuadores o *"músculos artificiales"* capaces de convertir la energía electroquímica en energía mecánica. Hasta el momento, se han utilizado una gran variedad de materiales como leaciones metálicas o materiales piezoeléctricos para el desarrollo de actuadores. Sin embargo, para poder realizar el movimiento de los músculos en actuadores artificiales, es conveniente que el material sea blando y deformable en respuesta a un estímulo externo tales como un campo eléctrico o la temperatura. En este sentido, los materiales poliméricos son uno de los candidatos más prometedores para la preparación de músculos artificiales, gracias a sus peculiares características tales como fácil procesabilidad, alta resistencia a la corrosión, y bajo coste de fabricación (polímeros electroactivos).

### **1. INTRODUCCIÓN**

Los polímeros se colocan entre dos electrodos, de modo que al aplicar una corriente eléctrica se induce un campo eléctrico entre los electrodos y las fuerzas electrostáticas provocan la respuesta del polímero. La fuerza eléctrica se convierte en mecánica y movimiento. Esta acción es similar a la del músculo en un organismo vivo. Los polímeros usados para esta aplicación se clasifican en: polímeros iónicos y eléctricos. Dentro de los polímeros iónicos destacan geles poliméricos iónicos, que contienen fluidos en su estructura de red tridimensional lo cual les conlleva a una alta ductibilidad, alta compatibilidad y largas deformaciones con la aplicación de pequeños esfuerzos. Además, presentan una mayor respuesta a campos eléctricos que otros materiales debido a su alta sensibilidad. Sin embargo, presentan serios inconvenientes como un tiempo de respuesta lenta y una baja resistencia a la fatiga, por lo que su uso como actuadores no es aconsejable. También se han utilizado polímeros conductores como materiales para la preparación de actuadores.

El principal inconveniente de los polímeros iónicos es que requieren humedecerse, es decir, se deben sellar entre capas flexibles, lo cual provoca en general, respuestas más lentas. Sin embargo, los polímeros electroactivos eléctricos, tales como ferroeléctricos o elastómeros dieléctricos, conducen por campos eléctricos. Este grupo requiere altos

voltajes pero reaccionan más rápidamente que los polímeros iónicos y con mayores fuerzas mecánicas. Además, ellos no necesitan humedecerse por lo que no requieren capas protectoras.

En este trabajo se pretenden preparar actuadores con memoria de forma basados en elastómeros dieléctricos, concretamente siliconas reforzados con nanopartículas de carbono, nanotubos de carbono y láminas de grafeno para aplicaciones como músculos artificiales. Los materiales elastoméricos se caracterizan por su alta flexibilidad y capacidad de recuperar su forma cuando cesa el esfuerzo que les deformaba y además, sus cadenas poliméricas se entrecruzan durante el proceso de vulcanización, es decir, sus cadenas se encuentran enlazadas proporcionando al material una elevada flexibilidad. Los materiales elastoméricos son polímeros amorfos con sus cadenas orientadas al azar.

Los elastómeros dieléctricos son materiales químicamente entrecruzados que experimentan una gran deformación inducida por la aplicación de un campo eléctrico externo. Esto es debido al efecto del esfuerzo de Maxwell que es una consecuencia de un cambio en la distribución del campo eléctrico dentro del dieléctrico con la deformación del material. Otra ventaja de estos materiales, es que las siliconas pueden operar en un relativo amplio rango de temperaturas, desde -100 a 250 °C y a frecuencias superiores a 1kHz. Sin embargo, el principal inconveniente de estos materiales para su aplicación como actuadores es que requieren altos campos eléctricos ( $> 1\text{kV}$ ), lo cual puede ser un grave inconveniente para por ejemplo, aplicaciones biomédicas. En general, la respuesta de los elastómeros dieléctricos es directamente proporcional al cuadrado del campo eléctrico aplicado. Por lo tanto, el uso de estos materiales como actuadores pasa por disminuir el campo eléctrico aplicado. Hasta el momento, se han estudiado dos opciones: a) fabricación de filmes más finos y b) proceso de pre-deformación. Es posible conseguir altos campos eléctricos a bajos voltajes, si los filmes son delgados. No obstante, es difícil, producir filmes muy delgados uniformes en grandes superficies. En general, los filmes que se usan tienen espesores en el rango milimétrico, requiriendo voltajes en el rango de los kilovoltios.

La pre-deformación de los filmes de los elastómeros dieléctricos disminuye la constante dieléctrica y simultáneamente aumenta el campo de interrupción, con lo que el efecto global es de un incremento de la presión de actuación. Sin embargo, este proceso de pre-estirado provoca un sensible aumento de la masa y del volumen del material.

## 2. CONCLUSIONES

Por lo tanto, uno de las principales limitaciones en el uso de los elastómeros dieléctricos como músculos artificiales es el alto voltaje requerido para su excitación. Para disminuir el voltaje aplicado, es necesario aumentar la constante dieléctrica del material sin por ello, afectar al potencial de interrupción ni a las propiedades finales del material. Para ello, pretendemos incorporar pequeñas cantidades de cargas conductoras a la matriz elastomérica, tales como los nanotubos de carbono. Es de esperar, que la incorporación de nanopartículas de carbono aumente no solo la constante dieléctrica del material sino además, su respuesta mecánica.

Hemos observado que la incorporación de pequeñas cantidades de nanocargas de carbono en la matriz de silicona produce un aumento de la permitividad relativa. Así, la adición de los nanotubos de carbono origina un aumento de la permitividad en dos veces, mientras que un aumento de más de diez veces a 10 Hz es observado con la incorporación de un 2% de grafeno. Por su parte, las nanopartículas provocan un ligero descenso de la deformación a rotura del material si bien se mantenía una buena elasticidad.

## REFERENCIAS

- BROCHU, P.; PEI, Q. (2010). *Macrom. Rapid Commun.*, 31, pp.10-36.
- SHANKAR, R.; TUSHAR, K. GHOSH; RICHARD J. SPONTAK, (2007). *Macrom. Rapid Commun.*, 28, pp. 1142-1147.
- GALLONE, G.; CARPI, F.; DE ROSSI, D.; LEVITA, G.; MARCHETTI, A. (2007). *Mat. Sci. Eng.C*, 27, pp. 110-116.
- PARK, I.S.; KIM, K.J.; NAM, J.D; LEE, J.; YIM, W. (2007). *Polym. Eng. Sci.*, 47, pp. 1396-1405.
- PELRINE, R.; KORNBLUH, R.; PEI, Q.; JOSEPH, J. (2000). *Science*, 287, pp. 836-839.



## **Epoxy nanocomposites of carbon nanotubes and graphene: cure behaviour, DMTA study and thermal conductivity.**

**M. Martin Gallego, R. Verdejo, M.A. Lopez-Manchado,**

Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros (ICTP), CSIC, España.

**M. Khayet, M. Essalhi**

Departamento de Física Aplicada I, Facultad de Físicas, Universidad Complutense de Madrid, España.

m.martingallego@ictp.csic.es

### **ABSTRACT**

In this study, we show the direct relationship between the thermal effect of different types of carbon nanotubes (SWNT and MWNT), acid functionalized nanotubes (f-MWNT) and functionalized graphene sheets (FGS) and the curing reaction of an epoxy resin. The cure reaction was characterized by means of isothermal DSC measurements. The thermal conductivities of the liquid resin-nanoparticles blends were determined in situ with a novel thermal analyzer that uses a transient line heat source method to measure the thermal conductivity. Dynamic-mechanical analysis was performed on the cured nanocomposites to show the reinforcement effect of the nanoparticles employed.

### **1. INTRODUCTION**

Epoxy resins are one of the most important thermoset polymers and have been widely used in different fields like aeronautics, adhesives or electronics. Many studies have shown remarkable property enhancement in CNT/epoxy nanocomposites and with graphene. However, these enhancements are far below from the expected based on the inherent properties of both kinds of filler. Researchers suggest that further improvements are possible if better dispersions and stronger interactions between polymer and particle are achieved. To solve this problem, as Valentini L. et al (2008) concluded, functionalization of the particle surface seems to be the best approach.

It is known that the incorporation of nanoparticles improves the properties of epoxy resins but will also affect their processing behaviour, Friedrich et al. (2005). The study of the cure reaction and the thermal conductivity of the mixture in the pre-cure state are of great importance in thermoset polymers processing because determines the heat and the time to implement the curing process. Several studies have investigated the cure kinetics of CNT/epoxy systems using differential scanning calorimetry (DSC). It has been observed that single wall carbon nanotubes (SWNT) moves the exothermic reaction peak to lower temperatures in dynamic tests and to shorter times in isothermal tests but not big differences were found in the final degree of cure. Chung et al. (2004) found that the higher specific surface area of the filler is, the higher acceleration effect takes places in the curing reaction of epoxy.

## 2. EXPERIMENTAL:

The epoxy resin used in our experiment was diglycidyl ether of bisphenol A-based (DGEBA) and diethylene triamine (DETA) was used as hardener, both supplied by Sigma-Aldrich Chemicals. SWNT were purchased from Aldrich (Product number: 519308), while MWNT were synthesized in-house by a chemical vapor deposition technique. These nanotubes were refluxed in 3:1 concentrated  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$  mixture at around  $120^\circ\text{C}$  for 30 min. and, then thoroughly washed with distilled water, until neutral (f-MWNT). Functionalized graphene sheets were also synthesized in-house from the rapid thermal expansion of graphite oxide produced from natural graphite following the Brödie method. Nanoparticles were mixed under high shear mixing (2400 rpm) in the resin for 8 hours at room temperature. Figure 1 shows a good dispersion state by TEM inspection of the samples with the highest concentration of MWNT and FGS.

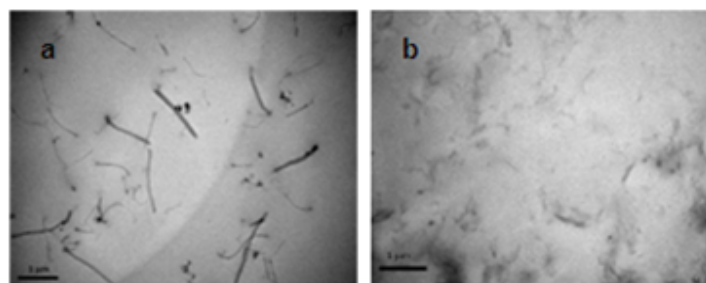


Fig. 1. TEM images: a) 1wt. % MWNT, b) 1wt. % FGS.

Isothermal scans to study the cure behaviour were performed at  $70^\circ\text{C}$  and the post-curing were performed following a dynamic scan at  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  from  $25^\circ\text{C}$  to  $250^\circ\text{C}$ . The thermal conductivity was measured with a KD2 analyzer of DECAGON, which consists in a needle that has to be located inside the sample. The needle waits 30 sec. until the temperature is stabilized and heats up the sample during 30 sec. then it records the cooling rate vs time and calculates the thermal conductivity with an accuracy of 5%. To have more realistic data each measurement were repeated at least six times for each sample. The measurements were carried out over a temperature range from  $30^\circ\text{C}$  to  $60^\circ\text{C}$  but only it has been reported the data at  $30^\circ\text{C}$  due to the fact that no change of the thermal conductivity was found in this range. Finally, a curing process of 1 h at  $70^\circ\text{C}$  and 1,5 h at  $130^\circ\text{C}$  was followed to prepare the samples for the DMTA analysis that was performed in the range of  $25\text{--}220^\circ\text{C}$  at  $2^\circ\text{C}/\text{min}$  with a frequency of 1Hz.

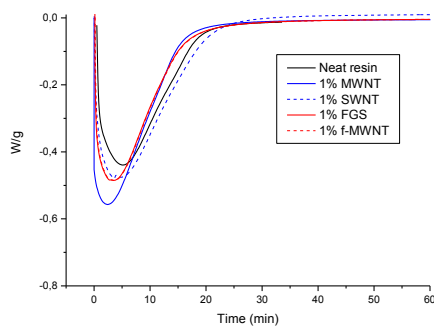
## 3. RESULTS

### 3.1 Study of the curing reaction

In general, the curing reaction of epoxy resins are categorized as autocatalyzed reactions with a reaction rate  $\partial\alpha/\partial t$  proportional to the heat generated during the isothermal reaction  $\Delta H_t = \delta H/\delta t$ . The total heat of the process after the dynamic scan to post-cure is denominated by  $\Delta H_T = \Delta H_t + \Delta H_{\text{residual}}$ . With all this considerations the reaction rate can be defined by:

$$\frac{\partial \alpha}{\partial t} = \frac{1}{\Delta H_T} \cdot \frac{\partial H}{\partial t} \quad (1)$$

The DSC curves of the isothermal scans are presented in the figure 2 and clearly have the typical shape of the autocatalyzed reactions with a maximum that corresponds with the maximum concentration of reactivities species in the medium. The different times to reach this maximum are summarized in table 1.

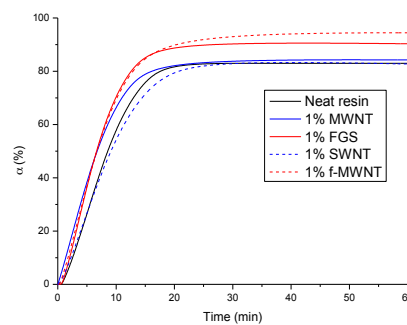


	<i>Time (min)</i>
<b>neat resin</b>	5.17
<b>1% MWNT</b>	2.42
<b>1% SWNT</b>	3.58
<b>1% FGS</b>	3.50
<b>1% f-MWNT</b>	3.58

**Fig. 2. DSC thermograms at 70°C.**

**Table 1. Time to reach the maximum.**

The time of the maximum is shorter when we introduce the nanoparticles. This phenomenon is caused by two different reasons. The first one is the catalytic effect introducing nanoparticles with high specific surface area (SSA) that accelerates the curing of the epoxies. FGS and SWNT have the highest SSA, 1000-1700 m<sup>2</sup>/g, thus they should induce the fastest reactions, however with MWNT the maximum of the reaction is reached at shorter times. On the other hand, the increase of the thermal conductivity of the mixture favors the heat transfer inside the sample and cures faster. If we observe the results of the thermal conductivity enhancements for the 1 wt.% FGS and SWNT samples, see table 2, we can see that no significant thermal improvements are produced compared to the one achieved by MWNT. For this reason MWNT induce a higher acceleration effect in the cure reaction. This catalytic effect is also presented in figure 3, where the extent of reaction vs time is shown.



**Fig. 3. Extent of reaction versus time for the neat resin and nanocomposites.**

We can observe that the final extent of reaction is lightly affected by the presence of FGS and f-MWNT and not for the other type of particles. This fact is related to the presence secondary reactions, caused by the functional groups, that make the enthalpy during the isothermal scan higher compared to the post-curing heat. Considering the equation (1), if the isothermal heat increases, the final extent of reaction during the isothermal test will increase as well.

### 3.2 Thermal conductivity measurements

In the table 2, we present the thermal conductivity values and enhancement for the liquid resin and nanocomposites.

	<i>K (W/mK)</i>	<i>ΔK (%)</i>
<b>Neat resin</b>	0.150 ± 0.000	-
<b>0.2% MWNT</b>	0.162 ± 0.004	8
<b>0.4% MWNT</b>	0.176 ± 0.009	17
<b>0.6% MWNT</b>	0.202 ± 0.004	35
<b>0.8% MWNT</b>	0.220 ± 0.000	47
<b>1% MWNT</b>	0.250 ± 0.000	67
<b>0.6% f-MWNT</b>	0.180 ± 0.000	20
<b>0.6% SWNT</b>	0.180 ± 0.000	20
<b>1% FGS</b>	0.150 ± 0.000	0
<b>1% Graphite</b>	0.176 ± 0.005	17
<b>1% GO</b>	0.150 ± 0.000	0

**Table 2. Thermal conductivity of nanocomposites at different wt%.**

Thermal conductivity of nanocomposites is sensitive to the quality of the interfacial bonding between filler and matrix, as it is related to a phonon coupling mechanism. This mechanism is influenced by numerous processes such as length of free path for phonons, boundary surface scattering, number of vibration modes and the resistance to the heat flow at the interface between solid particles and matrix that is known as Kapitza resistance. The Kapitza resistance increases with the specific surface area (SSA) decreasing the efficiency of phonon transport, this is the reason for the shorter enhancement of SWNT than for MWNT. On the other hand, the internal layers of MWNT enable phonon conduction and hence, minimize coupling losses. The obtained results at similar loading fraction can perfectly be ascribed to these two ideas, as the largest *K* enhancement is found in the MWNT sample compared to SWNT, that have the highest SSA. A lower improvement were obtained in the case of f-MWNT, that have a shorter aspect ratio due to the acid treatment and have hydroxyl and carbonyl groups on their surface acting as scattering points where phonons can jump from the crystalline structure of the nanotube into the polymeric matrix which is an insulating material. This behavior was already studied by Gojny et al. (2006) in cured resins but it had not been found yet in the pre-cured state. FGS showed no improvement of the thermal conductivity in the liquid resin. In order to further analyze this result, we measured the dispersions of both the starting natural graphite and graphite oxide (GO).



Natural graphite showed a slight enhancement of  $K$  while no improvement was observed in the oxidized system. These results support the previous discussion of the negative effect of the short functionalization of nanoparticles, the presence of only one carbon layer and the large SSA. Hence, FGS cannot be considered as appropriate fillers to enhance the thermal conductivity of liquids.

### 3.3 Dynamic-mechanical analysis (DMTA)

Dynamic-mechanical analysis evidenced a shorter  $\tan\delta$  peak when nanoparticles are included and a notable increase on glass transition temperature ( $T_g$ ) values (see table 3 and Figures 4a and 4b); this is a common behavior for composites and suggests that the nanoparticle domain is molecularly dispersed in the polymer matrix significantly hindering the segmental motion of the polymer chains. Surprisingly, the  $T_g$  value obtained for the f-MWNT is lower than expected, the functional groups on the surface of the carbon nanotube are supposed to compatibilize the interface between the matrix and the filler by covalent bonding achieving a better load transfer which should result in an improvement of the mechanical properties.

	<i>Neat resin</i>	<i>1% MWNT</i>	<i>1% FGS</i>	<i>0.6% SWNT</i>	<i>0.6% f-MWNT</i>	<i>0.6% MWNT</i>
$T_g(^{\circ}\text{C})$	115	124	126	123	113	124

Table 3.  $T_g$  values of the cured samples at 1Hz.

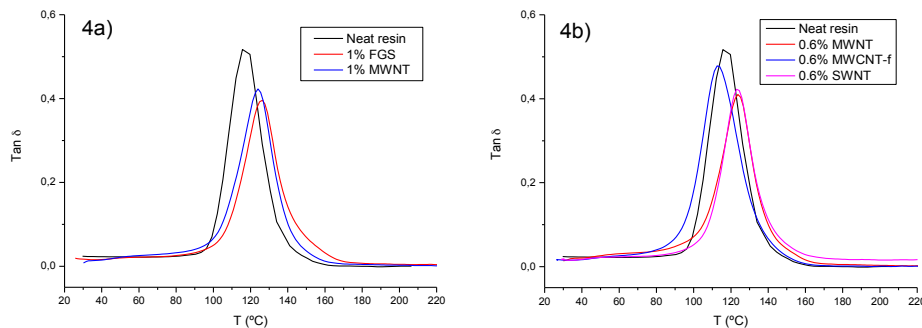


Fig. 4a) and 4b).  $\tan\delta$  curves of the cured nanocomposites.

Furthermore, in the figures 5a and 5b we show the increase in storage modulus above  $T_g$  in the rubbery plateau in the presence of the nanofillers. Again the lowest reinforcement is achieved with the f-MWNT. It is worth to note the higher potential of the SWNT to reinforce the matrix at the same weight percentage. Both, the increase in  $T_g$  values and in modulus, can be attributed to strong and extensive interfacial interactions between the polymeric matrix and the nanoparticles that result in a reinforcement of the nanocomposite.

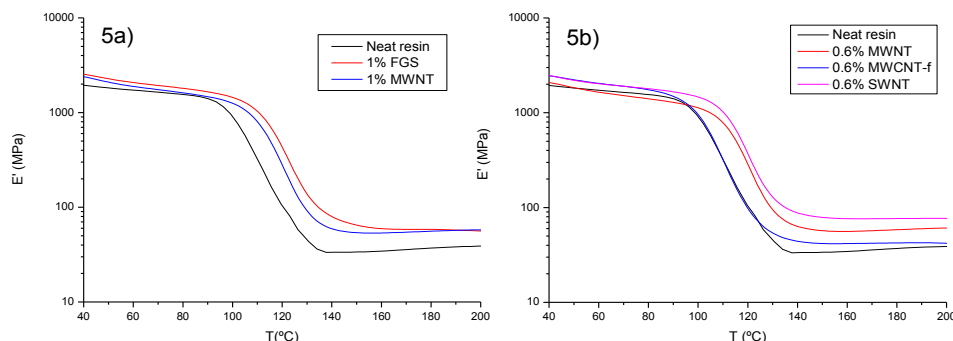


Fig. 5a) and 5b). Storage modulus of the cured nanocomposites.

#### 4. CONCLUSIONS

Concluding, we employed an easy method to measure the thermal conductivity of polymer nanocomposites in the liquid state that helped us to explain the catalytic effect of the nanoparticles employed in the curing reaction of epoxy resins. We studied the differences in heat conduction mechanisms using different types of carbon nanotubes and graphene sheets analyzing the role of the interface in the thermal conductivity.

We also analyzed the reinforcement role of the graphene sheets and carbon nanotubes by the increase of the glass transition temperature values and storage modulus in dynamic-mechanical analysis.

#### ACKNOWLEDGEMENTS

The authors acknowledge the financial support of the (MICINN) through projects MAT 2007-61116. M.M.G. acknowledges support from CSIC in the form of a JAE grant.

#### REFERENCES

- CHUNG, D.D.L. and WU J. (2004). Calorimetric study of the effect of carbon fillers on the curing of epoxy. *Carbon*, 42, pp 3003-3042.
- GOJNY F.H. WICHMANN, H. G. FIEDLER, B. KINLOCH, I. A. BAUHOFFER, W. WINDLE A. H. AND SCHULTE, K. (2006). Evaluation and identification of electrical and thermal conduction mechanisms in carbon nanotube/epoxy composites *Polymer*. 47, pp 2036-2045.
- VALENTINI L, PUGLIA D, KENNY JM. (2008). Use of plasma fluorinated single-walled carbon nanotubes for the preparation of nanocomposites with epoxy matrix. *Comp. Sci. and tech*; 68, 1008-1014.
- FRIEDRICH K, FAKIROV S and ZHANG Z. (2005). Review: POLYMER COMPOSITES. From Nano- to Macro-Scale. *Springer*.

## **Evaluación de la técnica de espectroscopía de impedancia como método de estudio microestructural de una resina epoxi reforzada con nanofibras de carbono**

**R. Chaos-Morán, A. Ureña,**

Departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales, Universidad Rey Juan Carlos,  
España.

**J.M. Kenny**

Consejo Superior de Investigación Científicas (Instituto de Ciencia y Tecnología de  
Polímeros), España.

### **RESUMEN**

El presente trabajo plantea la posibilidad de aplicación de los principios de la espectroscopía de impedancia como método para relacionar la microestructura de un material compuesto epoxi-nanofibras de carbono con sus propiedades eléctricas. Para ello, se ha evaluado el comportamiento eléctrico en corriente alterna materiales compuestos de matriz epoxi reforzada con 0.25, 0.5, 1 y 3 % m/m de nanofibras de carbono, se estudió su microestructura y se ha planteado un modelo eléctrico equivalente que represente las características microestructurales de los materiales estudiados.

### **1. INTRODUCCIÓN**

El desarrollo en la última década de materiales compuestos reforzados con estructuras nanométricas ha encontrado en el estudio de su microestructura un obstáculo de gran entidad. Como es sabido, el conocimiento de la microestructura de un material es indispensable para entender correctamente su comportamiento mecánico o funcional y, por tanto, fundamental en los procesos de optimización y mejora de materiales. Técnicas tales como la microscopía electrónica de transmisión, microscopía electrónica de barrido, las microscopías de proximidad, etc... proporcionan resultados muy locales y/o adolecen de imprecisión en la determinación de la microestructura general de estos materiales.

Como alternativa a las habituales técnicas de caracterización de materiales compuestos de matriz polimérica, en los últimos años se están comenzando a utilizar métodos que usan las propiedades eléctricas del material para evaluar distintos comportamientos no relacionados directamente con tales propiedades. Es el caso del uso de medidas dieléctricas como forma de evaluación del grado de curado de una resina epoxi (Valentini et al. 2004) o, más concretamente, de las técnicas de impedancia espectroscópica (EI) aplicadas con éxito en numerosos campos para el estudio microestructural de materiales en distintas circunstancias.

En el caso de la EI, es notorio el caso particular de la espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS), con la cual se pueden monitorizar los procesos de formación de capas de productos de degradación en metales y metales recubiertos en ambientes electroquímicamente agresivos (Gómez-García et al. 2007). Aunque también se ha aplicado con éxito en el estudio de polímeros conductores (Ares, 2010), caracterización de cementos (Guandling. 2000) y materiales compuestos de matriz cementicia (Woo et al. 2005), entre otros. Esta técnica se fundamenta en la relación entre el comportamiento eléctrico de un material de composición no homogénea y su microestructura. Las características eléctricas de cada constituyente, así como su distribución, determinan la respuesta del material ante la aplicación de corriente alterna. De esta manera, se puede asimilar la microestructura de un material a un circuito eléctrico teórico cuyo comportamiento sea semejante, donde cada elemento del circuito representa los elementos que definen la estructura del material estudiado.

En este trabajo, se analiza el potencial la técnica de la espectroscopía de impedancia como método de análisis de la microestructura de un material compuesto de matriz polimérica reforzado con nanofibras de carbono.

## 2. OBJETIVOS

Evaluar la capacidad de la técnica de espectroscopía de impedancia como técnica de análisis microestructural de un material compuesto de resina epoxi reforzada con nanofibras de carbono.

## 3. METODOLOGÍA

Se estudiaron tres materiales compuestos de resina epoxi reforzada con nanofibras de carbono (CNF) en un 0.25, 0.5, 1 y 3 % m/m fabricadas según un procedimiento anteriormente desarrollado (Prolongo et al., 2008). Además se analizó la matriz sin reforzar como material de referencia. Como matriz se usó una resina epoxi de diglicidil éter de Bisfenol-A (DGEBA) entrecruzada con 4,4'-diaminodifenilmetano (DDM). Como refuerzo se usó nanofibras de carbono sintetizadas por el Grupo Antolín, S.L., grado GANF-1 de, 20 a 80 nm de diámetro, longitudes superiores a 30  $\mu\text{m}$  y resistividad eléctrica de  $10^{-3} \Omega \cdot \text{m}$  (datos del fabricante).

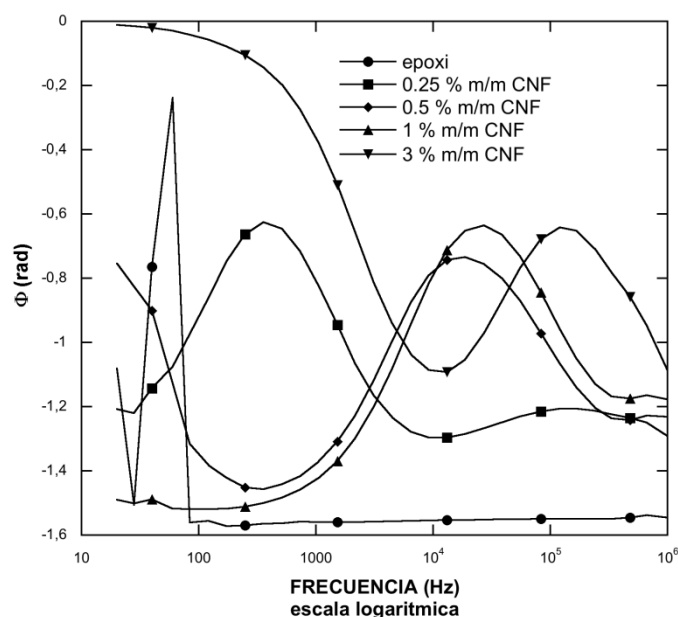
Se realizaron medidas de impedancia eléctrica y desfase, de los materiales fabricados, en función del ángulo de fase entre 20 Hz y 1 MHz, en un equipo *Hewlett Packard 4284A Precision LCR Meter*. Se realizó un análisis microestructural de los materiales fabricados sobre superficies de fractura analizadas en un microscopio electrónico de barrido *Hitachi S-3400N*. Finalmente, identificada la microestructura del material, se ha propuesto un modelo eléctrico equivalente.

## 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 4.1 Caracterización eléctrica.

En la figura 1 queda recogido el comportamiento ante el paso de una corriente alterna (CA) de los materiales considerados en términos de desfase. La resina no reforzada se comporta como un medio dieléctrico, con el cual el desfase generado con respecto al

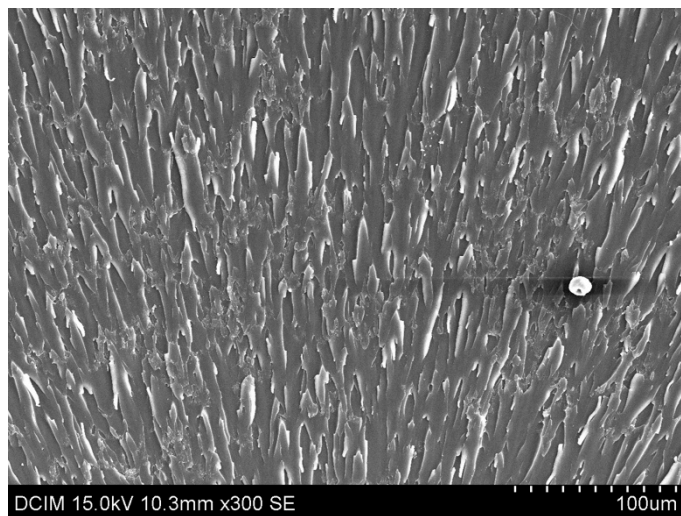
ángulo de fase del estímulo eléctrico no varía entre 100 y  $10^6$  Hz. Por otro lado, los materiales compuestos estudiados manifiestan un comportamiento notablemente distinto, en el cual se registran notables variaciones del desfase eléctrico asociado, en función de la frecuencia y de la concentración de CNF en cada material. Dichas variaciones están asociadas a la presencia de fenómenos de conducción eléctrica debidos a la presencia de las nanofibras y su distribución en el seno del material compuesto y que en cada material están presentes a distintas frecuencias.



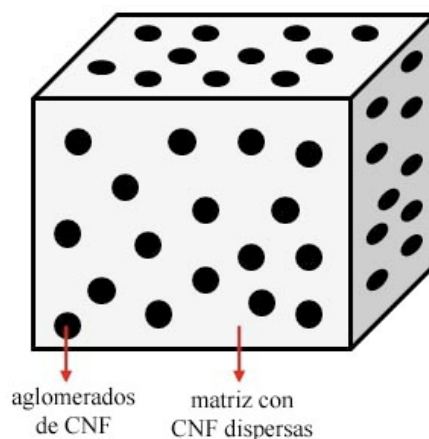
**Fig. 1: Comportamiento eléctrico en CA de materiales compuestos reforzados con CNF, en términos de desfase.**

#### 4.2. Caracterización microestructural.

En la figura 2 queda recogida una imagen de una superficie de fractura, obtenida por microscopía electrónica de barrido, y que representa la ordenación microestructural identificada para los materiales estudiados. Se trata de una superficie de fractura típica de resinas epoxi con las típicas marcas de río de las resinas epoxi, en la cual podemos ver regiones de mayor rugosidad que a mayores aumentos han revelado ser regiones de aglomeración de nanofibras de carbono. No se ha identificado la presencia de CNF dispersas de forma aislada en la matriz de resina epoxi, sin embargo, no puede afirmarse que todas las CNF incorporadas formen parte de los aglomerados identificados. Por ello, se plantea como posible modelo microestructural de los materiales estudiados el representado en la figura 3. En el que el material está compuesto por una matriz de resina epoxi con una fracción no definida de CNF dispersas, y que se encuentra reforzada por una serie de aglomerados (idealmente esféricos) compuestos principalmente por CNF en los cuales puede existir infiltración de resina epoxi.



**Fig. 2:** Superficie de fractura de un material compuesto de resina epoxi reforzada con 0.5 % m/m de CNF.



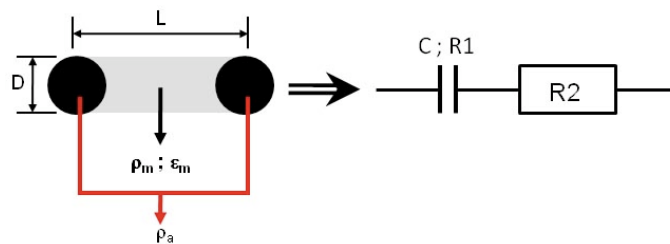
**Fig. 3:** Modelo microestructural del material compuesto.

#### 4.3. Espectroscopía de impedancia. Modelo eléctrico equivalente.

Tal y como se indicó en la introducción, la EI pretende relacionar la microestructura del material con su comportamiento eléctrico, mediante el uso de circuitos eléctricos equivalentes. Los elementos que componen el circuito eléctrico equivalente (resistencias, condensadores, inductancias,...) representarían distintos fenómenos microestructurales que condicionan el comportamiento global de cada material.

En el caso que nos ocupa, y partiendo del modelo microestructural antes descrito, se puede establecer un elemento microestructural básico: dos aglomerados de nanofibras de carbono unidos por una franja de resina epoxi (figura 4). Suponiendo que los

aglomerados tienen una geometría esférica, el elemento estará caracterizado geoméricamente por el diámetro  $D$  de los aglomerados y la distancia entre ellos  $L$ . Eléctricamente, los aglomerados están compuestos fundamentalmente por CNF, que dada su naturaleza grafitica pueden considerarse como elementos conductores de resistividad  $\rho_a$ . Mientras que la resina entre aglomerados puede considerarse como un medio dieléctrico con pérdidas caracterizada por una permitividad eléctrica relativa  $\epsilon_m$  y una resistividad  $\rho_m$ . De esa manera se puede considerar en un inicio el sistema como un sistema en serie condensador real + resistencia (figura 4). El condensador real representa el comportamiento conjunto de dos elementos conductores encerrando entre sí un medio dieléctrico no perfecto, mientras que la resistencia representa la resistencia al paso de la electricidad en los aglomerados.



**Fig. 4: Elemento microestructural básico y su equivalente eléctrico propuesto.**

Como se relacionan las características estructurales de un material, con las variables propias de un circuito eléctrico, está determinado por las ecuaciones de cálculo de la capacidad de un condensador y de la resistencia de un elemento conductor. Dada la ecuación (1), que es la expresión clásica para determinar la capacidad de un condensador, en donde  $\epsilon_0$  es la permitividad eléctrica del vacío,  $\epsilon_r$  es la permitividad eléctrica relativa del medio dieléctrico del condensador,  $A$  es el área de las placas conductoras del condensador y  $l$  es la distancia entre placas, se puede asociar el valor de  $A$  al área proyectada de los aglomerados determinada como  $(\pi/4)D^2$  y  $L$  como la distancia  $l$  entre aglomerados.

$$C = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{A}{l} \quad (1)$$

La resistencia asociada a las pérdidas del condensador real planteado ( $R1$ ) y a los aglomerados ( $R2$ ) puede ser determinada mediante la expresión (2). Donde  $\rho$  es la resistividad eléctrica del elemento conductor,  $l$  es su longitud y  $A$  es su sección. Según el caso el significado de los valores de  $l$  y  $A$  varía. Para  $R1$ ,  $l$  será longitud de elemento dieléctrico y  $A$  su sección determinada por el diámetro de los aglomerados como  $(\pi/4)D^2$ .  $R2$  representa la resistencia de los dos aglomerados por lo que será la suma de las resistencias de cada uno de los aglomerados definidas por la ecuación (2), donde por simplicidad se puede considerar que  $l$  es el diámetro  $D$  del aglomerado y  $A$  su sección.

$$R = \rho \frac{l}{A} \quad (2)$$

Dado ese elemento eléctrico equivalente básico, y dada la estructura global del material, se puede definir un primer circuito teórico en el que dicho elemento representa el comportamiento del conjunto de aglomerados separados por resina epoxi y al cual se complementa con un elemento capacitativo ( $C'$ ) situados en paralelo con el elemento antes descrito y cuyos parámetros dependen de la geometría de la muestra analizada. Considerando, además, un modelo en paralelo para la resolución del condensador real, la impedancia equivalente del circuito planteado queda determinada mediante la ecuación (3) y de la cual se puede determinar el correspondiente desfase  $\Phi$ .

$$\frac{1}{Z_{eq}} = \left[ R_2 + \left( \frac{1}{R_1} - \frac{j}{\omega C} \right)^{-1} \right]^{-1} + \left( \frac{-j}{\omega C'} \right)^{-1} \quad (3)$$

## 5. CONCLUSIONES

- Es posible establecer un modelo eléctrico teórico definido mediante las características microestructurales de un material compuesto y que represente su comportamiento eléctrico.
- Se requiere desarrollar una metodología específica que permita determinar la correspondencia entre el modelo y la medida experimental y, con ello, su idoneidad para representar al material analizado.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores quieren agradecer a la Comunidad Autónoma de Madrid (Programa de actividades de I+D “Materiales Estructurales Avanzados: ESTRUMAT” S2009MAT-1585) y al Ministerio de Ciencia e Innovación del Estado Español (MAT2010-20724-C01-01) la financiación aportada para la realización de este trabajo.

## REFERENCIAS

- ARES, M. (2010). Review study of electrochemical impedance spectroscopy and equivalent electrical circuits of conducting polymers on carbon surfaces. *Prog Org Coat.* DOI:10.1019/j.porgcoat.2010.12.011.
- GÓMEZ-GARCÍA, J., SALAZAR, A., MUNEZ C.J., UTRILLA V. Y POZA P. (2007). Análisis de la degradación de recubrimientos de barrera térmica por espectroscopía de impedancia electroquímica. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 46, pp. 232-239.
- GUANDLING, S. (2000). Equivalent circuit model for AC electrochemical impedance spectroscopy of concrete. *Cement Concrete Res.*, 30, pp. 1723-1730.
- VALENTINI, L., PUGLIA, D., ARMENTANO, I., KENNY, J.M., SATUCCI, S. (2004). Dielectric behavior of epoxy matrix/single-walled carbon nanotube composites. *Compos Sci Technol.*, 64, pp. 23-33.
- WOO, L.Y., WANSON, S., OZYURT, N., MU, B., SHAH, S.P., MASON, T.O. (2005). Characterizing fiber dispersion in cement composites using AC-Impedance spectroscopy. *Cement concrete comp.*, 27, pp. 627-636.
- PROLONGO, S.G., BURÓN, M., GUDE, M.R., CHAOS-MORÁN, R., CAMPO, M. Y UREÑA, A. (2008). Effects of dispersion techniques of carbon nanofibers on the thermo-physical properties of epoxy nanocomposites. *Compos Sci Technol.*, 68, pp. 2722-2730.



## **Espumas de grafito isotrópicas como refuerzo de materiales compuestos interpenetrados para aplicaciones térmicas**

**R. Prieto, J. Narciso,**

Instituto Universitario de Materiales de Alicante; Departamento de Química Inorgánica,  
Grupo de investigación LMA, Universidad de Alicante, España.

**E. Louis,**

Instituto Universitario de Materiales de Alicante; Departamento de Física Aplicada,  
Grupo de Investigación LMA, Universidad de Alicante, España.

**J.M. Molina**

Instituto Universitario de Materiales de Alicante; Departamento de Química Inorgánica,  
Grupo de investigación LMA, Universidad de Alicante, España.

### **RESUMEN**

El proceso de replicación, comúnmente utilizado para la fabricación de espumas metálicas, se propone como método de fabricación para espumas de carbono de porosidad abierta a partir de breas de mesofase. Para ello, se infiltra la brea de mesofase en un compacto formado por partículas de NaCl que son eliminadas posteriormente por disolución. El material resultante es una espuma de brea con una red de poros interconectados que replica exactamente la arquitectura inicial del compacto de sal. Estas estructuras se estabilizan con tratamientos oxidativos y pueden someterse posteriormente a procesos de carbonización y grafitización. El método de replicación permite mucha precisión y uniformidad en el tamaño de poro y versatilidad en la fracción y forma de los poros de la espuma.

### **1. INTRODUCCIÓN**

Los materiales de base carbono constituyen hoy en día uno de los grupos más importantes de los que se utilizan como refuerzos en la fabricación de diversos materiales compuestos. De sus excelentes propiedades de conducción térmica y control térmico dimensional se han derivado las aplicaciones en disipación de calor para las que muchos componentes han sido diseñados (Zweben 2005). Así, varios sectores de la industria electrónica (electrónica de potencia, opto- y micro-electrónica) están utilizando los materiales Al/SiC o Al/diamante para mitigar la creciente necesidad de disipar el calor generado en sus equipos, cada vez más pequeños y con mayores consumos de densidades de corriente (Atluri et al. 2003, Herard 1999, Frear 1999). Si bien estos materiales han cubierto una demanda importante en las aplicaciones del sector, su uso está restringido por varios motivos: la relativamente baja conductividad térmica de los Al/SiC y la elevada relación coste/prestaciones de la familia de los Al/diamante, unido a su imposibilidad de mecanización, que hace inviable la fabricación de piezas con formas complejas. El grafito ha sido muy explorado como refuerzo en materiales compuestos destinados a estas aplicaciones, sin embargo su

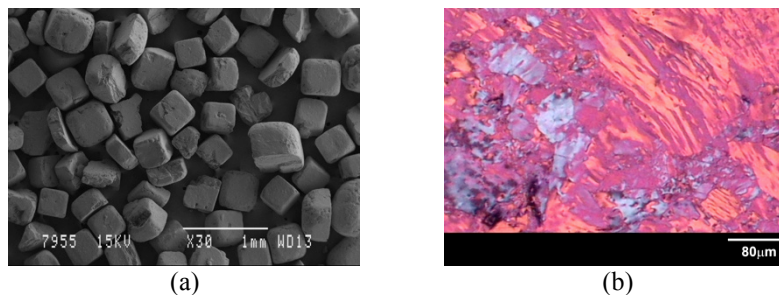
marcada anisotropía podría resultar un impedimento para su uso en determinados equipos electrónicos (Prieto et al. 2006).

Es por ello por lo que es necesaria la utilización de otros materiales compuestos que reúnan los requisitos que actualmente demanda la industria electrónica: conductividad térmica  $> 300 \text{ W/mK}$ , coeficiente térmico de expansión en el intervalo 7-12 ppm/K, que sean isotrópos y además fácilmente mecanizables.

En esta contribución se presentan materiales de grafito en forma de espumas que pueden utilizarse en el desarrollo de nuevos materiales compuestos para aplicaciones térmicas de la industria electrónica. La preparación de las espumas se consigue mediante el método de replicación, que básicamente consiste en la fabricación de un material poroso a partir de otro en el que la estructura porosa del segundo se ha conseguido por replicación de la estructura másica del primero.

## 2. MATERIALES Y PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Se han utilizado partículas de NaCl de calidad analítica ( $>99.5\%$ , Fluka Analytical) que fueron suministradas por Sigma-Aldrich (Riedstr, Suiza). Se trata de partículas de forma cúbica, como puede observarse en la Figura 1a. Puesto que su distribución de tamaños es ancha (30-400  $\mu\text{m}$ ) las partículas se sometieron a un proceso de tamizado para separar tres fracciones de tamaños medios nominales de 100, 200 y 355  $\mu\text{m}$ . Como precursor de carbón se utilizó la brea sintética de mesofase Mitsubishi ARA24, suministrada gratuitamente en forma de pellets por Mitsubishi Gas Chemical Company Inc. (Tokyo, Japón). Su microestructura y sus principales características quedan recogidas en la Figura 1b y Tabla 1, respectivamente.



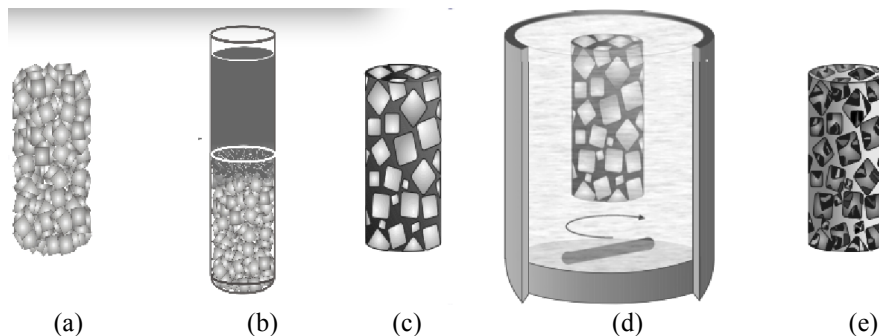
**Fig. 1. (a) Imagen obtenida por microscopía electrónica de barrido de partículas de NaCl; y (b) Imagen óptica de brea de mesofase AR obtenida por molienda de los pellets de AR y prensado del polvo obtenido en un molde cilíndrico a una presión de 10MPa.**

Contenido elemental				Anisotropía	Punto de reblandecimiento ( $^{\circ}\text{C}$ )
C	H	N	S		
93.9	5.23	0.38	0.06	100	237

**Tabla 1. Características principales de la brea de mesofase AR de Mitsubishi (según indicaciones del suministrador).**

El método de replicación seguido en el presente estudio consiste en los siguientes pasos (Figura 2): (i) compactación de partículas de NaCl en un crisol; (ii) infiltración por

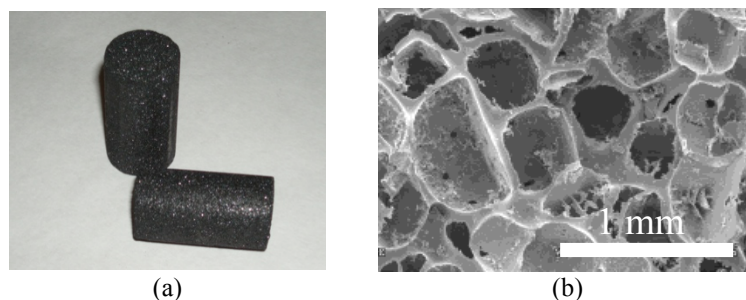
presión de gas de brea sintética de mesofase en la preforma compactada a 350°C; (iii) solidificación direccional del conjunto; (iv) disolución de las partículas de NaCl por inmersión en agua destilada con agitación magnética; (v) secado a 80°C y estabilización de la brea por medio de tratamiento térmico a 170°C durante varias horas en atmósfera de aire; y (vi) tratamientos térmicos para la carbonización a 1400°C y grafitización de la brea a 2500°C.



**Fig. 2.** Diferentes etapas en el proceso de replicación para la fabricación de espumas de brea de mesofase: (a) empaquetado del polvo de las partículas de NaCl; (b) infiltración con brea de mesofase líquida (condiciones típicas: 400°C y 5 bar); (c) solidificación direccional después de la infiltración; (d) eliminación del NaCl por medio de inmersión en un baño de agua con agitación; y (e) secado a baja temperatura (80°C) para conseguir la espuma de brea que se estabiliza térmicamente y luego se somete a procesos de carbonizado y grafitizado.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

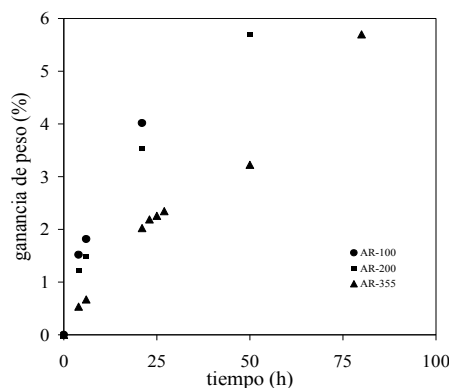
Se fabricaron diferentes espumas de brea de mesofase como las que se muestran en la Figura 3.



**Fig. 3.** Imágenes de espumas de brea de mesofase obtenidas por el método de replicación: (a) fotografía de muestras cilíndricas; (b) imagen de microscopía electrónica de barrido de la superficie de una espuma tomada en la periferia de una muestra cilíndrica.

Con objeto de retener la estructura de las espumas de breas de mesofase se realizaron procesos de estabilización que consistieron en tratamientos a baja temperatura (170°C) durante algunas horas en una corriente de aire con flujo de 20 l/min. El mecanismo por

el cual se produce la estabilización de la brea de mesofase implica la difusión de oxígeno dentro de la estructura de brea y una serie de reacciones químicas cuya naturaleza depende fuertemente de la temperatura y del tiempo de tratamiento. Para temperaturas suficientemente bajas, como la utilizada en los experimentos, se ha comprobado que el proceso de estabilización viene caracterizado por una ganancia en peso. Esto se debe, fundamentalmente, a que hay una pérdida del contenido alifático de la brea y un aumento de grupos funcionales oxigenados del tipo éster y anhídridos. Estos grupos funcionales hacen que se produzcan entrecruzamientos de las cadenas poliméricas de la brea aumentando el peso molecular medio impidiendo que la brea vuelva a pasar por una fase fluida cuando se vuelva a calentar. Se ha establecido que para que esto ocurra de manera eficaz el aumento de peso asociado al proceso de estabilización debe ser de al menos un 2-3%. La Figura 4 muestra los resultados de ganancia en peso para distintas muestras de espumas de brea obtenidas por infiltración de compactados de sal de tamaños correspondientes a 100, 200 y 355  $\mu\text{m}$ , respectivamente.

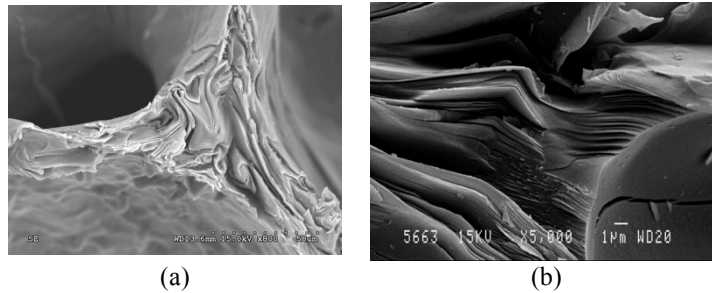


**Fig. 4. Ganancia de peso frente a tiempo de tratamiento térmico para tres muestras diferentes de espumas (AR-100, AR-200 y AR-300, donde el número indica el tamaño medio de poro en micras) durante el tratamiento de estabilización a 170°C en atmósfera forzada de aire sintético.**

Claramente se observa que son necesarios tratamientos muy diferentes para conseguir un 2-3% de ganancia en peso para las muestras analizadas. El hecho de que las muestras de espuma con mayor tamaño de poros necesiten tratamientos de estabilización más largos pone de manifiesto que el papel que juega el tamaño de los poros en el proceso difusivo de estabilización no es relevante. Esto resulta razonable desde el punto de vista de que la estructura de las espumas tiene porosidad abierta y hay aire en claro exceso, de manera que no debe haber problema para que el oxígeno penetre en todas las cavidades de la espuma independientemente del tamaño de poros de ésta. En consecuencia, la difusión de oxígeno en la brea estará fundamentalmente controlada por la dimensión de las paredes de la espuma, que son más gruesas para aquellas espumas de porosidad de mayor tamaño (el tamaño de poro y la dimensión de pared escalan linealmente).

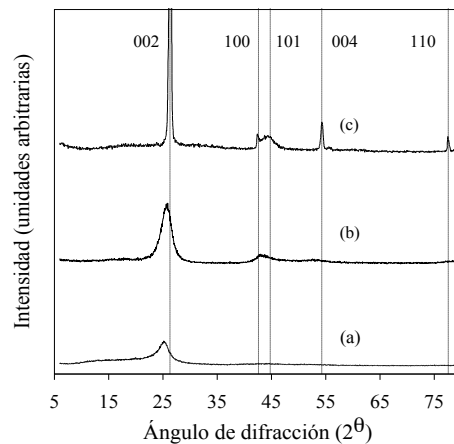
La Figura 5 muestra micrografías de espumas tomadas después del proceso de carbonización y grafitización, respectivamente. En ellas se observa el ordenamiento en

planos que tiene lugar en estos procesos en los que el material de partida (brea de mesofase), con bajas propiedades térmicas, se vuelve altamente conductor térmico. El grado de grafitización conseguido depende del tratamiento térmico aplicado. También parece tener influencia el grado de oxidación alcanzado durante el proceso de estabilización, estableciéndose mayores grados de grafitización cuando la ganancia en peso no es demasiado elevada (<4%).



**Fig. 5.** Imágenes obtenidas por microscopía electrónica de barrido de espumas sometidas a procesos de carbonización (a) y grafitización (b).

La Figura 6 muestra los resultados de caracterización por difracción de rayos X de diferentes espumas sometidas a varios procesos térmicos. El grado de grafitización alcanzado para aquellas espumas que fueron tratadas a 2500°C durante algunos minutos fue del 80 %.



**Fig. 6.** Difractogramas de rayos-X correspondientes a espumas que tienen poros de tamaño medio de 355 micras. Las espumas se corresponden con: (a) brea con tratamiento de estabilización; (b) brea carbonizada; y (c) brea grafitizada. Las líneas verticales indican las principales líneas de un patrón de grafito puro.

#### 4. CONCLUSIONES

El método de replicación resulta efectivo para la fabricación de espumas de grafito derivadas de breas de mesofase. El resultado obtenido son espumas que tienen una estructura de porosidad abierta que reproducen el empaquetado inicial de partículas de NaCl. La ventaja de este método de fabricación de espumas, respecto a los convencionales utilizados hoy en día a nivel industrial que se basan en la liberación de material volátil bajo compresión en caliente, es que permite un perfecto control de todas las variables que afectan a la estructura de la espuma final. De esta forma, se puede controlar el volumen de porosidad, así como el tamaño y la geometría de los poros de la espuma sin más que seleccionar apropiadamente las partículas de NaCl. Las espumas así fabricadas son altamente isotropas, a diferencia de las que se pueden adquirir comercialmente y resultan muy atractivas para aplicaciones de control térmico, ya que pueden posteriormente infiltrarse con metales líquidos térmicamente conductores como Al, Ag o Cu para formar materiales compuestos de fases interpenetradas con propiedades térmicas interesantes y que, además, son fácilmente mecanizables.

#### AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer al Ministerio de Ciencia e Innovación la financiación obtenida a través de los proyectos MAT2008-05528 y “MAGnesium New technological Opportunities – MAGNO”. También desean expresar su agradecimiento a la “Generalitat Valenciana” (programa de investigación de excelencia PROMETEO proyecto GVPRE/2008/ 244) y a la “Universidad de Alicante” (proyecto GRE08-P13). J.M. Molina también quiere agradecer al Ministerio de Ciencia e Innovación por su contrato “Ramón y Cajal”.

#### REFERENCIAS

- ATLURI, V.P. MAJAN, R.V., PATEL, P.R., MALLIK, D., TANG, J., WAKHARKAR, V.S., CHRYSLER, G.M., CHIU, C-P, CHOKSI, G.N. Y VISWANATH, R.S. (2003). Critical aspects of high-performance microprocessor packaging. *MRS Bulletin*, pp. 21-34
- FREAR, D.R. (1999). Materials issues in area-array microelectronic packaging. *JOM*, 51, pp. 22-27.
- HERARD, L., (1999). Packaging reliability. *Microelectron. Eng.*, 49, pp.17-26.
- PRIETO, R., NARCISO, J., LOUIS E. (2006). Graphite/Metal composites for heat sink applications en *Proceedings of the International Conference on Carbon 2006*, Aberdeen, Scotland, versión electrónica
- ZWEBEN, C. (2005) Ultrahigh-Thermal-Conductivity Packaging Materials en *Proceedings of the 21<sup>st</sup> IEEE SEMI-THERM Symposium, San Jose-California, USA*, pp.168-174

## Using nanostructured epoxy matrices modified with an epoxidized styrene-*b*-butadiene block copolymer for better carbon nanotube dispersion

**L.H. Espósito, J.A. Ramos, G. Kortaberria, I. Mondragon,**

Group 'Materials + Technologies', Polytechnic School. University of the Basque Country, Pza. Europa 1. 20018 Donostia - San Sebastián

**Silvia Goyanes**

LP & MC, Dpto. Física, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires, Pab. 1, Ciudad Universitaria, 1428, Buenos Aires, Argentina

### ABSTRACT

In the present work nanostructured matrices obtained by modifying an epoxy matrix with epoxidized poly(styrene-*block*-butadiene-*block*-styrene) (SBS) linear triblock copolymer were prepared through the mechanism of reaction-induced microphase separation and characterized in terms of morphology and dynamical mechanical properties. Ordered nanostructures were achieved for 5-20 wt% copolymer contents with spherical and wormlike micellar morphologies as probed by atomic force microscope (AFM, tapping mode) observations.

The nanostructured epoxy matrices were compounded with multiwall carbon nanotubes (MWCNT) with and without surfactant. Details about the final morphology of nanostructured copolymers and MWCNT were also revealed by AFM. The presence of MWCNT did not affect the nanostructuring process. Thermomechanical properties helped to understanding the mutual interactions between the nanostructured matrix and MWCNT. The drop in storage modulus as well as  $T_g$  values was ascribed to the plasticizing effect of both the dispersant and the elastomeric PB block mixed with the epoxy matrix after epoxidation.

### 1. INTRODUCTION

A poly(styrene-*block*-butadiene-*block*-styrene) (SBS) triblock copolymer was employed to prepare nanostructured thermosetting systems based on epoxy matrix (Ocando et al. 2008) verifying that the epoxidized PB block was miscible with the epoxy system. Recently, new routes to manipulate inorganic fillers and polymers at nanoscale have been developed. It has been suggested that block copolymers can provide an effective means to control the spatial and orientational distribution of the nanoelements. This technique is based on the self-assembly of nanoparticles into microdomains of the block copolymer (Bockstaller et al. 2005, Thiagarajan et al. 2007). On the other hand, as a result of their technological relevance for high-performance engineering, the use of carbon nanotubes (CNT) has received relatively much attention since their discovery due to their unique properties and potential applications. A high level of dispersion is required for the improvement of properties, because the highly attractive forces between them lead to their agglomeration. These phenomena must be avoided in order to obtain

nanocomposites with good properties. One alternative option is the use of surfactants (Vaisman et al. 2006).

In this work, the ability of block copolymers to form nanostructured epoxy thermosetting matrices is analysed, along with a systematic study of the addition of multiwalled carbon nanotubes (MWCNT) on them. The nanostructured morphologies are analyzed by atomic force microscopy (AFM). Mechanical and thermomechanical properties have been analyzed as a function of block copolymer content and MWCNT.

## 2. EXPERIMENTAL

### Materials

The SBS linear triblock copolymer, C540, with 60 wt% PB, was supplied by Repsol-YPF. The number-average molar mass is  $75,000 \text{ g mol}^{-1}$ . The epoxidation reaction to achieve a 52 mol% of epoxidation (ep52SBS) was carried out using hydrogen peroxide in the presence of an *in situ* prepared catalyst system in a water/dichloromethane biphasic system (Serrano et al. 2004). The epoxy monomer used, diglicidyl ether of bisphenol-A (DGEBA), Epikote 828, was purchased from Hexion. It has an epoxy equivalent of around 184-190. The hardener used was an aliphatic amine under the commercial name of Ancamine 2500, supplied by Air Products. MWCNT were provided by Arkema, with a diameter of 10-15 nm and an average length of 400  $\mu\text{m}$ . Polyoxyethylene octyl phenyl ether (Triton X-100) provided by Aldrich was used as non-ionic surfactant.

### Blending protocol

Different weights of MWCNT (0, 0.2, 0.5, 1 wt%) were immersed in toluene along with the surfactant (1.8 wt%). Then, the epoxy resin and different contents of epoxidized copolymer were dissolved in the previous solution and subjected to ultrasonication (Vibracell 75043) for 1 h at room temperature to reduce MWCNT entanglements. The resultant mixture was heated at 70 °C under vacuum overnight to complete solvent removal. The curing agent, Ancamine 2500, was then added into the mixture at stoichiometric weight ratio 100/58 (epoxy/amine). Mixtures were cast into a parallelepipedic mould at 70 °C for 1 h and post-cured at 135 °C for 1 h. The same blending protocol was used for samples without surfactant.

### Characterization techniques

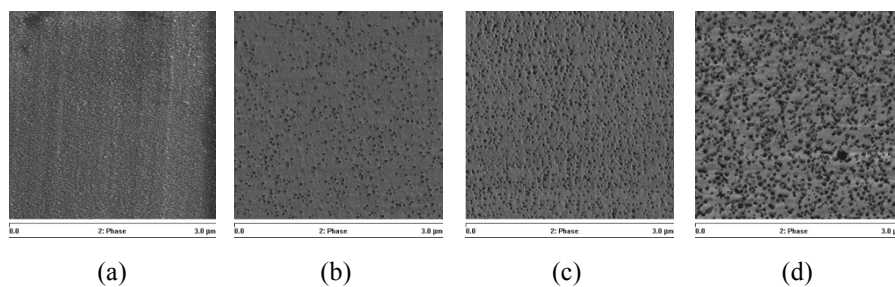
Atomic force microscopy topography and phase images were recorded in tapping mode in air at room temperature by using a scanning probe microscope (Nanoscope IV, Dimension 3100 from Digital Instruments). Samples of cured mixtures were prepared using an ultramicrotome (Leica Ultracut R) equipped with a diamond knife.

Dynamic mechanical analysis (DMA) was carried out on with a Perkin-Elmer DMA7 in three-point bending mode in order to obtain storage modulus,  $E'$ , and loss factor,  $\tan \delta$ . Scans were carried out at a frequency of 1 Hz and a heating rate of  $5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ , using a span of 10 mm. The samples were parallelepipedic bars ( $24 \times 3 \times 1 \text{ mm}^3$ ). During the scans samples were subjected to a static force of 110 mN and a dynamic force of 100 mN.



### 3. RESULTS AND DISCUSSION

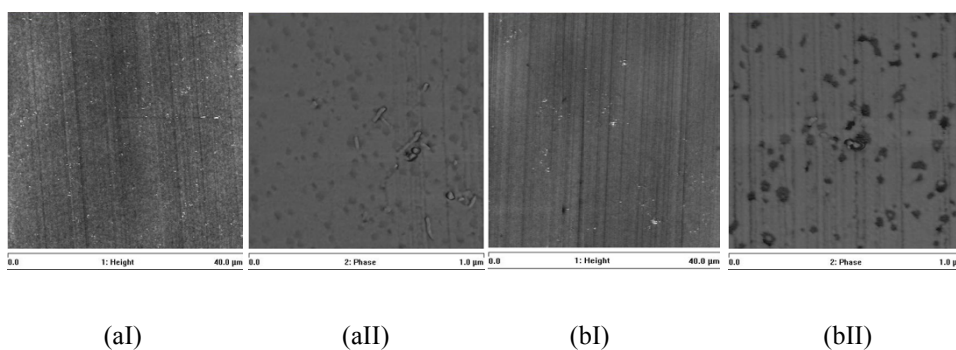
Depending on the block copolymer composition, amount and epoxidation degree, ordered nanostructures such as vesicles, spherical or wormlike micelles, and even cylindrical and lamella morphologies, are expected to form after curing of the epoxy precursor. The morphologies of the cured systems with 5, 10 and 20 wt% ep52SBS are presented in Figure 1. All cured mixtures exhibited microphase-separated morphologies with micellar PS nanodomains homogeneously dispersed in the epoxy matrix, suggesting that this epoxidation degree was enough to develop nanostructured epoxy systems.



**Fig. 1. TM-AFM phase images (3  $\mu\text{m}$  x 3  $\mu\text{m}$ ) of epoxy systems with different contents of ep52SBS: (a) 0, (b) 5, (c) 10, and (d) 20 wt%.**

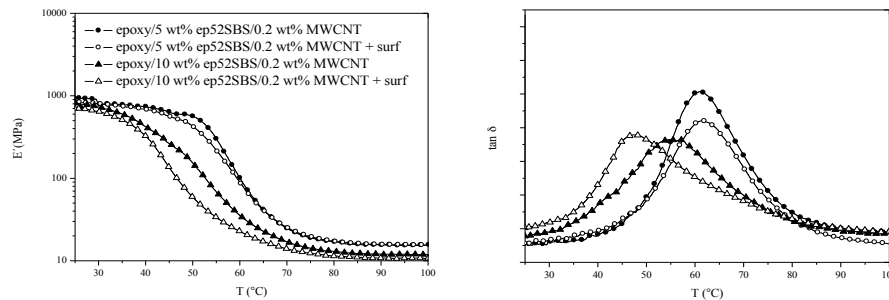
Increasing the block copolymer content, the nanostructure shifted from spherical micelles to wormlike ones. Morphologies were similar to those obtained in previous works by our group (Ocando et al. 2008).

Dispersion of MWCNT in the nanostructured epoxy systems modified with block copolymers was also characterized by AFM. Figure 2(I) shows the effects of block copolymer and surfactant on MWCNT dispersion. Figure 2(II) shows the addition of nanoparticles and surfactant does not affect the nanostructuring of the epoxy matrix.



**Fig. 2. AFM images epoxy/10 wt% ep52SBS with 0.2 wt% of MWCNT: (a) with surfactant, (b) without surfactant, (I) height images of 40  $\mu\text{m}$  x 40  $\mu\text{m}$ , (II) phase images of 1  $\mu\text{m}$  x 1  $\mu\text{m}$ .**

In order to analyze the effect of the block copolymer used for nanostructuring on the final properties, dynamic mechanical properties of nanostructured epoxy systems (with 5 and 10 wt% ep52SBS) containing 0.2 wt% MWCNT with and without surfactant are analyzed in Figure 3.



**Fig. 3. Dynamic mechanical spectra for epoxy systems nanostructured with 5 and 10 wt% ep52SBS and 0.2 wt% MWCNT with and without surfactant.**

In addition, modulus and  $T_g$  values are summarized in Table 1.  $T_g$  value of the epoxy/0.2 wt% MWCNT modified with block copolymer was shifted to lower temperatures.

Samples	$T_g$ (°C)	$E'_G$ (MPa) at 35 °C	$E'_R$ (MPa) at $T_g + 40$ °C
Epoxy	61	1550	19
Epoxy + 5 wt% ep52SBS	59	736	16
Epoxy + 10 wt% ep52SBS	52	424	12
Epoxy + surfactant	58	1650	19
Epoxy + 5 wt% ep52SBS + surfactant	54	681	15
Epoxy + 10 wt% ep52SBS + surfactant	47	327	11

**Table 1.  $T_g$  and glassy and rubber modulus values for epoxy systems nanostructured with 5 and 10 wt% ep52SBS and 0.2 wt% MWCNT with and without surfactant.**

The addition of block copolymer and surfactant seems to improve the dispersion of nanotubes, which should enhance the stiffness. However, the plasticization effect associated with the increase in elastomeric PB blocks of ep52SBS in the epoxy matrix (Ocando et al. 2008), giving rise to a more open structure of epoxy network decreased storage modulus and  $T_g$ . This effect was magnified by the addition of the surfactant.

#### 4. CONCLUSIONS

Epoxy coating composites modified with several contents of an epoxidized SBS block copolymer containing MWCNT were investigated. The dispersion of MWCNT and their effect on the dynamic mechanical behaviour also as a function of surfactant adding was analyzed. Nanostructured thermosetting systems were achieved through reaction-induced microphase separation. Spherical and wormlike micellar morphologies were obtained depending on the copolymer content. It is worthy to stand out that the nanostructuring process did not seem to be affected by the addition of MWCNT or surfactant. Although an increase in thermosetting matrix stiffness was observed due to the addition of MWCNT, the addition of block copolymer and surfactant decreased storage modulus and  $T_g$  owing to a more open structure of epoxy network.

#### ACKNOWLEDGEMENTS

Financial support from EU (Carbon nanotube confinement strategies to develop novel polymer matrix composites, POCO, FP7-NMP-2007, CP-IP 213939-1), from the Basque Country Government (Inanogune IE 08-225, Inanogune IE 09-243, Grupos Consolidados IT-365-07) and from the Ministry of Education and Innovation (MAT 2009-06331) is gratefully acknowledged.

#### REFERENCES

- BOCKSTALLER, M. R., MICKIEWICZ, R. A., THOMAS, E. L., (2005). Block copolymer nanocomposites: perspectives for tailored functional materials. *Adv. Mater.* 17:1331-1349.
- LO, C-T., LEE, B., POL, V. G., DIETZ RAGO, N. L., SEIFERT, S., WINANS, R. E., THIYAGARAJAN, P. (2007). Phase behavior of nanoparticle/diblock copolymer complex in a selective solvent. *Macromolecules* 40: 641-647.
- OCANDO, C., TERCJAK, A., SERRANO, E., RAMOS, J. A., CORONA-GALVAN, S., PERELLADA, N., FERNANDEZ-BERRIDI, M. J., MONDRAGON, I. (2008). Micro- and macrophase separation of thermosetting systems modified with epoxidized styrene-block-butadiene-block-styrene linear triblock copolymers and their influence on final mechanical properties. *Polym. Int.* 57, 1333-1342.
- SERRANO, E., LARRAÑAGA, M., REMIRO, P. M., MONDRAGON, I., Carrasco, P. M., Pomposo, J. A., Mecerreyes, D. (2004). Synthesis and characterization of epoxidized styrene-butadiene block copolymers as templates for nanostructured thermosets. *Macromol. Chem. Phys.*, 205, 987-996.
- VAISMAN, L., WAGNER, H. D., MAROM, G. (2006). The role of surfactants in dispersion of carbon nanotubes. *Adv. Coll. Int. Sci.* 128-130, 37-46.



## Desarrollo de nuevos nanocompuestos reforzados con sepiolita y fibra de vidrio

F.C. Basurto<sup>1</sup>, D. García-López<sup>2</sup>, N. Villarreal-Bastardo<sup>2</sup>, J.C. Merino<sup>1,2</sup>, J.M. Pastor<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Departamento de Física de la Materia Condensada, EII, Universidad de Valladolid, Paseo del Cauce 59, 47011, Valladolid, España. E-mail: felbas@cidaut.es

<sup>2</sup> Fundación CIDAUT – Centro de investigación y Desarrollo en Transporte y Energía, Parque Tecnológico de Boecillo, Boecillo, 47151, Valladolid, España.

### RESUMEN

Uno de los últimos avances en la tecnología de polímeros es la obtención de compuestos híbridos polímero-arcilla-fibra de vidrio, debido a los efectos sinérgicos entre ambas partículas de refuerzo. En este trabajo se han obtenido nanocompuestos de ABS con sepiolita a los que se ha añadido fibra de vidrio en proporciones definidas, y comparados con los compuestos correspondientes sin la sepiolita, para estudiar las posibles sinergias. Propiedades como estabilidad térmica, módulo de Young, resistencia a impacto Izod y temperatura de deflexión bajo carga han servido para caracterizar los materiales, relacionando sus propiedades con la morfología observada por microscopía.

### 1. INTRODUCCIÓN

Tradicionalmente, los polímeros que se emplean en la industria del automóvil están reforzados con cargas como la fibra de vidrio (FV) en altos porcentajes, lo que incrementa el peso de las piezas y, por tanto, el consumo de combustible y las emisiones contaminantes. El uso de la FV como agente de refuerzo en la tecnología de polímeros también conlleva problemas relacionados con el procesado y el reciclado de los materiales. Por una parte, la FV se emplea normalmente en altos porcentajes, por lo que resulta difícil procesar y reciclar las piezas industriales fabricadas con este refuerzo; además, la longitud de la fibra se reduce durante el proceso, por lo que se reducen las propiedades finales del material. Por otro lado, a medida que aumenta el porcentaje de carga, aparece una deformación geométrica, o alabeo, en dichas piezas, perdiendo su estabilidad dimensional y acabado superficial.

Por estas razones, es recomendable reducir el porcentaje de FV en el material compuesto. Una alternativa a este tipo de cargas son las nano-arcillas, partículas de silicatos en el rango nanométrico. En este trabajo hemos seleccionado la sepiolita, una nano-arcilla similar a la montmorillonita, pero con estructura fibrilar (Xie et al; Ruíz-Hitzky). En pequeñas cantidades (inferiores al 10% en peso), es posible incrementar propiedades de la matriz polimérica, tales como el módulo de Young o la temperatura de deflexión bajo carga (HDT), pero con una reducción en la tenacidad. En este trabajo, se han procesado y caracterizado nanocompuestos híbridos de FV y sepiolita, con el

propósito de evaluar los efectos sinérgicos de ambos refuerzos. La matriz seleccionada ha sido el acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS).

Si es posible conseguir un efecto sinérgico entre la FV y la sepiolita en al menos una de las propiedades, o reducir la cantidad total de carga en el nanocompuesto manteniendo las propiedades, no sólo se habrán reducido los problemas relacionados con el procesado y el reciclado, sino que también el aumento de propiedades mecánicas tendrá un efecto positivo en este tipo de materiales, mejorando las propiedades finales de las piezas industriales y, por tanto, reduciendo su peso en alguno de los casos.

La caracterización de las propiedades microestructurales se ha llevado a cabo por medio de técnicas microscópicas, como la microscopía óptica (MO) o la electrónica de barrido (SEM). La morfología estudiada se ha relacionado con las propiedades termo-mecánicas como el módulo de Young, la temperatura HDT y la resistencia a impacto Izod. También se ha realizado un análisis termogravimétrico (TGA) para conocer la estabilidad térmica y conocer el residuo real dejado por las cargas en los materiales.

## **2. PARTE EXPERIMENTAL**

### **2.1 Materiales**

En este trabajo se han seleccionado dos grados de ABS distintos, que difieren en el contenido en butadieno (B), por un lado el ABS HI-100 (mayor contenido en B) suministrado por LG Chem. y por otro el ABS G-360 (menor contenido), suministrado por GE Plastic. Las nanoarcillas seleccionadas han sido basadas en una sepiolita estándar (Pangel HV) proporcionada por Tolsa S.A. que se han modificado con dos sales de amonio: bencyl methyl di-(hydrogenated tallow) (BM2TH) y tri-methyl hydrogenated tallow (3MTH). Además, se empleó una FV tipo E (fibra empleada en compuestos para automoción) de 6 mm de longitud y 17  $\mu\text{m}$  de diámetro, de la empresa Saint-Gobain Vetrovex S.A. Este tipo de FV tiene una densidad similar a la de la sepiolita ( $\rho = 2.54 \text{ g/cm}^3$ ).

### **2.2 Procesado**

Los materiales nanocompuestos se han obtenido utilizando una extrusora doble husillo corrotante marca Leistritz 27 GL. Se han obtenido nanocompuestos híbridos con un 10% de sepiolita y 10% de FV en dos pasadas, además de compuestos con 20% y 30% de FV como referencias. La extrusión de las muestras con sepiolita se llevó a cabo con un perfil plano de temperaturas (230°C) a 200 rpm. Para extruir el nanocompuesto con la FV, se tuvieron en cuenta ciertas consideraciones, como en el trabajo de Ozkoc et al. En nuestro caso, la temperatura no se modificó, por la posible degradación térmica de la matriz. Sin embargo, cuando se extruyeron los compuestos y nanocompuestos con FV, se rebajó la velocidad a 100 rpm, para evitar la rotura de las mismas. Una vez obtenidos los materiales en forma de granza, se han preparado las probetas tipo halterio 1A (Norma Española UNE-EN-ISO 3167) para la realización de los ensayos de caracterización, en una inyectora marca MARGARIT JSW, modelo JM 110.

### **2.3 Caracterización**

Los ensayos que se realizaron sobre los materiales fueron: caracterización morfológica (MO y SEM); TGA; impacto Izod con entalla a temperatura ambiente; módulo de Young y temperatura de deflexión bajo carga (HDT).

La MO de los nanocompuestos permite reconocer la presencia de agregados de tamaño micrométrico y su dispersión en las muestras. Se empleó un microscopio óptico marca Olympus modelo BX60M-KP-M1E/K, con objetivos 5x, 10x y 20x.

Para el ensayo de TGA se empleó un equipo METTLER TOLEDO 851e, donde se utilizó atmósfera inerte ( $N_2$ ) en el rango de 50 a 550° C y atmósfera oxidante desde 550° C hasta 950° C, a una velocidad de 20° C/min. Del ensayo se han obtenido las temperaturas  $T_{5\%}$  (temperatura a la que se ha degradado un 5% del material, muestra qué material empieza a degradarse antes) y  $T_{50\%}$  (temperatura a la que se ha degradado un 50% del material, da idea de qué material aguanta mayor temperatura).

Debido a que las partículas de butadieno no se distinguen claramente en la matriz de ABS en las imágenes de SEM, ha sido necesario someter a las muestras a un proceso de tinción selectiva con  $CrO_3$ , siguiendo el trabajo de Shenavar et al. Para la obtención de las microfotografías fue también necesario recubrir las superficies de los materiales con una fina capa de una aleación de Pd/Au para hacer conductor el material. Las imágenes han sido tomadas con un microscopio electrónico marca Hitachi 3200SN, empleando un voltaje de aceleración de 20 kV y rangos de magnificación entre 100x y 16000x.

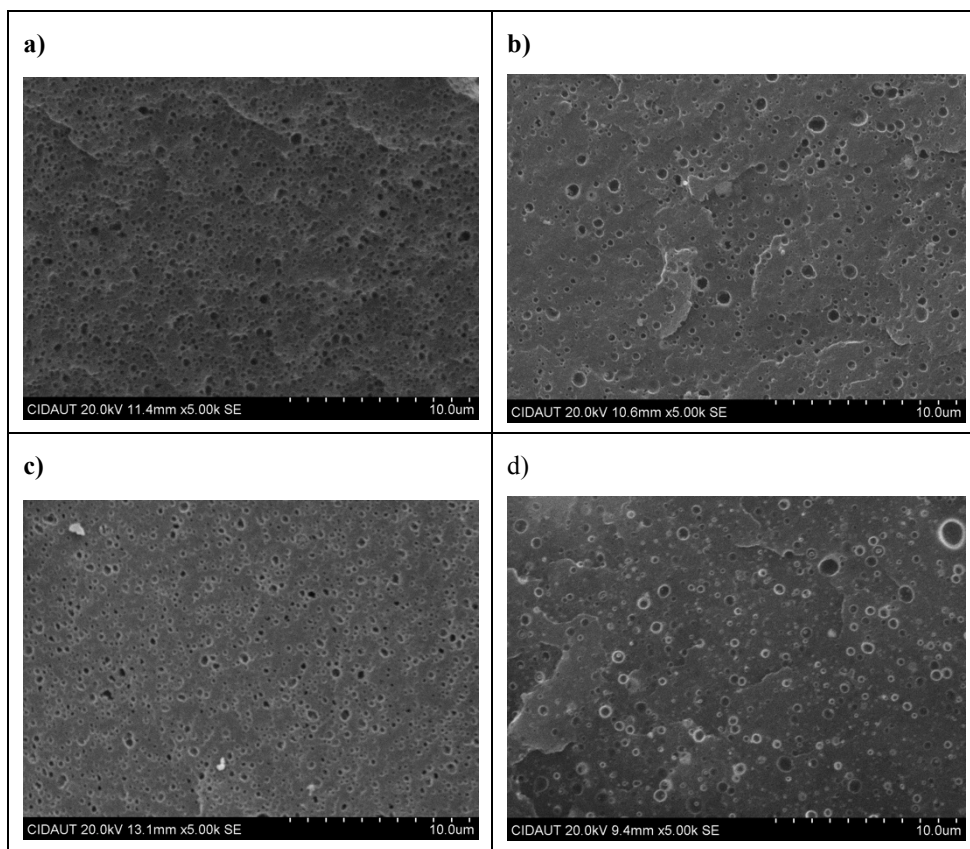
Los ensayos de caracterización termo-mecánica se realizaron bajo las condiciones especificadas en la normativa correspondiente, y son los siguientes:

- Módulo elástico, usando una máquina de ensayos universal MTS, modelo 831-59 (Norma española UNE-EN ISO 527-1 y UNE-EN ISO 527-2).
- Temperatura de reblandecimiento bajo carga (HDT), con un analizador CEAST modelo HDT3VICAT P/N 6911.000 (Norma española UNE-EN ISO 75-1).
- Impacto Izod con entalla a 23° C: empleando un Péndulo “Resil Impactor” CEAST (Norma española UNE-EN ISO 180/U).

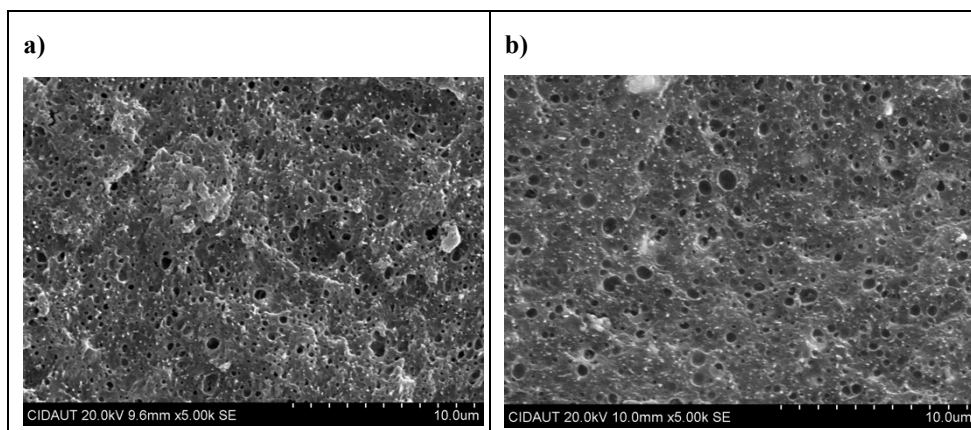
### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A continuación se exponen los resultados de los ensayos de caracterización de los materiales con FV. La caracterización morfológica se llevó a cabo mediante MO y SEM. Observaciones realizadas con microscopía óptica han permitido determinar una buena dispersión de ambas cargas. La longitud de la FV se ha reducido hasta 0,4  $\mu m$  de longitud, debido al procesado. En estas fotografías no pueden distinguirse con claridad la FV de la sepiolita, sólo en algunos casos muy concretos. La buena dispersión de la sepiolita es debida a que ésta es procesada dos veces, y además, la FV podría ayudar a mejorar su dispersión.

La caracterización por SEM se ha realizado para conocer la morfología de las partículas de B. En la Fig. están las microfotografías de SEM de los compuestos de ABS y FV, y en la Fig. 2 se muestran las microfotografías de SEM de los nanocompuestos de sepiolita y FV. En el HI-100 se observa una única distribución de tamaños de las partículas de B, mientras que en el G-360 se ven claramente ambas distribuciones. El tamaño de estas partículas se ha mantenido incluso con la FV, pero se observa que las partículas tienen una forma más esférica que la de los ABS sin reforzar. Sin embargo, aquí tampoco es posible discernir cómo está dispersada la sepiolita.



**Fig. 1. Microfotografías SEM de los compuestos de ABS y FV: a) HI-100 + 20% FV; b) G-360 + 20% FV; c) HI-100 + 30% FV; d) G-360 + 30% FV.**



**Fig. 2. Microfotografías de SEM de los nanocompuestos con sepiolita y FV: a) HI-100 + 10% BM2TH + 10% FV; b) G-360 + 10% 3MTH + 10% FV.**



El estudio de la estabilidad térmica se recoge en la tabla 1. Como podemos observar, la adición de FV mejora la estabilidad térmica, pero se produce un mayor aumento cuando además se añade la sepiolita. De hecho, la  $T_{50\%}$  es superior en el material con un 10% de FV y 10% de sepiolita que el que tiene un 30% de FV, por lo que se ha encontrado una sinergia entre ambos refuerzos en la estabilidad térmica.

**Tabla 1. Temperaturas  $T_{5\%}$  y  $T_{50\%}$  de los ABS y los nanocompuestos con fibra de vidrio.**

Material	$T_{5\%}$ (° C)	$T_{50\%}$ (° C)
<b>HI-100</b>	395	441
<b>HI-100 + 20% FV</b>	400	440
<b>HI-100 + 30% FV</b>	402	441
<b>HI-100 + 10% FV + 10% BM2TH</b>	392	448
<b>G-360</b>	387	432
<b>G-360 + 20% FV</b>	388	432
<b>G-360 + 30% FV</b>	392	433
<b>G-360 + 10% FV + 10% 3MTH</b>	390	438

Una vez realizado el estudio morfológico y térmico de los materiales, se realizó la caracterización termo-mecánica, expuesta en la Tabla . En los compuestos de ABS y FV, el TGA confirma que el porcentaje de carga es prácticamente igual al de partida. El ensimaje de la fibra necesita, normalmente, unas condiciones más agresivas que las de la extrusión para desaparecer, además de que suele estar en torno a un 1% del peso de la fibra, por lo que no afecta de forma decisiva en los resultados de TGA. Por otro lado, el porcentaje de carga en los materiales de sepiolita y FV es inferior al de partida, debido como siempre, a la desaparición del modificante de la sepiolita.

Respecto a los valores de módulo, en el HI-100 aumenta un 190% y un 281% al añadir un 20 y un 30% de FV, respectivamente; en el G-360, este aumento es de un 136% y un 218%, respectivamente. Pese a que los valores absolutos son mayores en el segundo, en el HI-100 se producen unos incrementos muy superiores. Cuando sustituimos un 10% de FV por sepiolita, vemos que se alcanza un valor muy parecido al del 20% de FV (las diferencias entran dentro del rango de error) en el caso del HI-100, pero llega a superarse en el caso del G-360. Por tanto, podemos afirmar que aquí también hemos conseguido producir una sinergia entre ambos refuerzos en la rigidez del material.

En el caso de la tenacidad, la caída de la resistencia a impacto ( $I_s$ ) es muy similar para las dos matrices, que está relacionada con la pobre adhesión de la fibra a la matriz, debido fundamentalmente al tipo de ensimaje. Por otra parte, con un 20% de FV la caída es menor que en los nanocompuestos de ABS con un 10% de sepiolita. Sin embargo, cuando añadimos la sepiolita al compuesto de ABS y FV, la resistencia cae un 95% respecto del valor del material sin reforzar. Esto demuestra que la principal causa del empeoramiento de esta propiedad es la sepiolita.

**Tabla 2. Resumen de las propiedades termo-mecánicas de los nanocompuestos con sepiolita y FV.**

Material	% Carga	E (MPa)	I <sub>s</sub> (kJ/m <sup>2</sup> )	HDT (° C)
HI-100	0	1810 ± 11	26,8 ± 0,9	76,5 ± 0,8
HI-100 + 20% FV	20,3	5250 ± 89	4,8 ± 0,2	94,9 ± 0,1
HI-100 + 30% FV	28,9	6890 ± 64	4,6 ± 0,2	96,2 ± 0,2
HI-100 + 10% BM2TH + 10% FV	17,7	5150 ± 52	1,3 ± 0,1	92,3 ± 0,1
G-360	0	2390 ± 15	19,7 ± 0,9	79,2 ± 0,3
G-360 + 20% FV	19,2	5630 ± 30	3,9 ± 0,1	100,4 ± 0,2
G-360 + 30% FV	29,5	7590 ± 45	4,2 ± 0,2	101,7 ± 0,1
G-360 + 10% 3MTH + 10% FV	16,8	6250 ± 32	1,1 ± 0,1	96,7 ± 0,1

Por último, los aumentos en la temperatura HDT han superado el 20% con la presencia de la FV. Los mayores aumentos se dan cuando el porcentaje de FV es mayor, con lo que comprobamos que es esta carga la principal responsable de la mejora de esta propiedad.

#### 4. CONCLUSIONES

Se ha conseguido un efecto sinérgico en la estabilidad térmica cuando se han mezclado la fibra de vidrio con la sepiolita en ambas matrices de ABS. En la matriz HI-100 se consigue igualar el módulo al sustituir el 20% de FV por la mezcla 10% sepiolita / 10% FV. Sin embargo, en el G-360 se ha conseguido una sinergia en la rigidez entre ambos refuerzos.

#### AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido posible gracias a la subvención concedida por la Junta de Castilla y León (GR104) y el Ministerio de Educación y Ciencia (MAT2008-06379-C02). Además, el autor agradece al Ministerio la beca FPI concedida.

#### REFERENCIAS

- Ozkoc G., Bayram G., Bayramli E. (2005) *Polymer Composites*, 26, 745-755.  
 Shenavar A., Abbasi F. (2007) *Journal of Applied Polymer Science*, 2007, 105, 2236-2244.  
 Ruíz-Hitzky E. (2001) *Journal of Materials Chemistry*, 11, 86-91.  
 Xie S., Zhang S., Wang F., Yang M., Séguéla R., Lefebvre J.M. (2007) *Composites Science and Technology*, 67, 2334-2341.

## Hacia el desarrollo de materiales ultra-tenaces a partir de poliuretanos elastoméricos y nanoestructuras de carbono

**B. Fernández-d'Arlas, L. Rueda, I. Mondragon, M. A. Corcuera, A. Eceiza**  
Grupo "Materiales+Tecnologías", Departamento Ingeniería Química y del Medio Ambiente, Escuela Politécnica de Donostia-San Sebastián (UPV/EHU)

### RESUMEN

Se han preparado composites poliuretano/nanotubos de carbono a partir de poliuretanos elastoméricos alifáticos y cristalinos, con diferente proporción de segmento rígido, basados en diisocianato de hexametileno (HDI), butanodiol (BD) y copolímero de hexametileno carbonato y caprolactona (PCL-*co*-PC-*co*-PCL), con distintas fracciones de nanotubos de carbono multipared (MWCNT). También se han preparado composites a partir de un poliuretano con 40% masa de segmento rígido mezclado con laminillas de grafeno/nano-grafito exfoliadas (G) por solución en N-metil pirrolidona y con laminillas de óxido de grafeno (GO) obtenidas mediante oxidación en solución oxidante (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>MnO<sub>4</sub>, KNO<sub>3</sub>). Los composites preparados han sido caracterizados mecánicamente con el fin de dilucidar la influencia del ratio segmento rígido/segmento flexible en el poliuretano, así como el tamaño, geometría y afinidad química de las nanopartículas sobre la conducta mecánica final del composite.

### 1. INTRODUCCIÓN

El desarrollo a escala industrial de materiales tenaces con propiedades semejantes a las de la seda de araña (Elices et al. 2011), sigue siendo todavía un reto científico. Materiales como el Kevlar (poliarilamida) poseen valores altos de resistencia a rotura y rigidez, pero carecen de la suficiente deformabilidad, necesaria para absorber grandes cantidades de energía antes de la rotura. El caso de los poliuretanos es el opuesto. Estos polímeros presentan elevadas deformaciones a rotura, incluso mayores que el 1000%, pero carecen de la suficiente resistencia y rigidez (Fernández-d'Arlas et al. 2011). La adición de nanoestructuras de carbono con altos valores de resistencia intrínseca y relación de aspecto tales como los nanotubos de carbono (Fernández-d'Arlas et al. 2011), laminillas de grafeno u óxido de grafeno se contempla como una posibilidad de incrementar la resistencia y rigidez de los poliuretanos. Este trabajo indaga en los factores físico-químicos, tanto del poliuretano como de las nanoestructuras de carbono, que determinan la posibilidad de desarrollar materiales rígidos, resistentes y deformables.

#### 1.1 Naturaleza de la matriz poliuretano

La naturaleza del poliuretano, debido a las diferentes morfologías y afinidades químicas que los distintos segmentos de los poliuretanos presentan en función de su composición química (Fernández-d'Arlas et al. 2011), influye notablemente en el carácter reforzante de las partículas adicionadas.

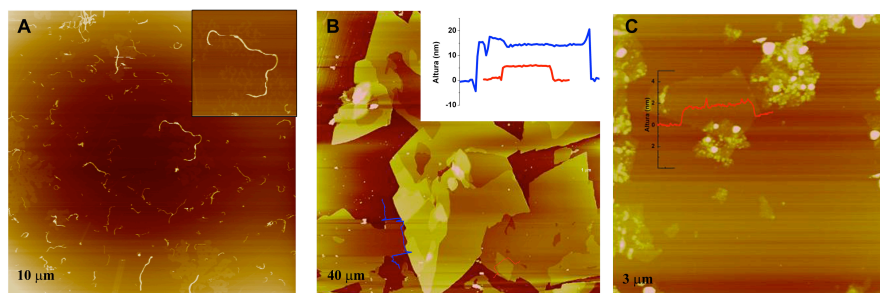
### 1.2 Geometría y dimensiones de la nanoestructura de carbono

Es sabido en ciencia de materiales que la relación de aspecto (dimensión mayor/dimensión menor) de los refuerzos incorporados a matrices es fundamental para conseguir una alta resistencia, ya que a mayores relaciones de aspecto la transferencia de carga se da a lo largo de una superficie mayor de refuerzo. Por otro lado, si se considera la ductilidad como un factor determinante de la tenacidad sería necesario que las dimensiones y geometría de los refuerzos fuesen tales que permitieran al material cierta capacidad de flujo plástico con el fin de absorber grandes cantidades de energía. Como se deduce del trabajo de Liff et al. (2007) con PU y nanopartículas de Laponita (silicato discoidal con  $l/D \sim 25 \text{ nm}/1 \text{ nm}$ ) el confinamiento de la Laponita en los dominios rígidos del PU permite rigidizar y reforzar el material sin reducir la ductilidad de los composites, debido a que a los segmentos flexibles pueden aun desarrollar flujo plástico. En otros trabajos en los que se han empleado nanotubos de carbono con  $l/D \sim 740 \text{ nm}/12 \text{ nm}$  (Fernández-d'Arlas et al. 2011), se observa una pérdida de ductilidad en materiales preparados con concentraciones elevadas de nanotubo. Este fenómeno se asocia a la capacidad de cada nanotubo de interactuar con distintos dominios rígidos a la vez, lo cual rigidiza el material pero evita el flujo plástico de las cadenas flexibles. Lo ideal sería confinar el refuerzo en el seno de los dominios rígidos.

En este trabajo se han incorporado distintas cantidades de nanotubos de carbono multipared (MWCNT) a matrices poliuretano basadas en 1,6-diisocianato de hexametileno (HDI), 1,4-butanodiol (BD) y un copolímero de caprolactona y hexametileno carbonato (PCL-co-PC-co-PCL) con distinta proporción de segmento rígido, se han preparado composites incorporando laminillas de grafeno/nano-grafito exfoliadas (G) y óxido de grafeno (GO) a un poliuretano con 40% masa de segmento rígido y se ha comparado la conducta mecánica de los composites derivados.

## 2. EXPERIMENTAL

Las matrices de poliuretano han sido sintetizadas mediante el procedimiento de dos etapas, obteniéndose poliuretanos con 10, 14, 30, 40 y 50% masa de segmento rígido. Los nanotubos empleados (Nanocyl, 3100) han sido sometidos a un tratamiento sulfonítrico durante 2 h empleando sonicación en baño. La relación de aspecto resultante es de  $\sim 740 \text{ nm}/12 \text{ nm}$ . Las laminas de nano-grafito/grafeno han sido obtenidas mediante 90 h de sonicación en NMP, tras lo cual el sobrenadante ha sido decantado, filtrado y lavado. Las laminillas/partículas de óxido de grafeno/grafito se han obtenido mediante el



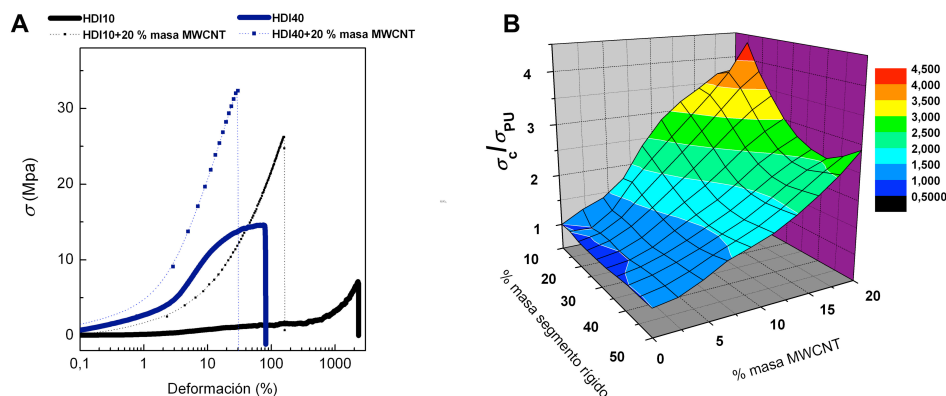
**Fig.1. Morfología de los nanoreforzos.** A) MWCNT, B) G y C) GO.

$\text{K}_2\text{MnO}_4$ ,  $\text{NaNO}_3$ ), tras lo cual fueron lavados con disolución de ácido  $\text{H}_2\text{SO}_4$  método de Hummers prolongado durante 2 semanas en solución oxidante ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ , diluido (1% masa), agua y  $\text{HCl}$  diluido. En la Fig.1 se muestra la morfología de los nanorrefuerzos utilizados para la preparación de composites.

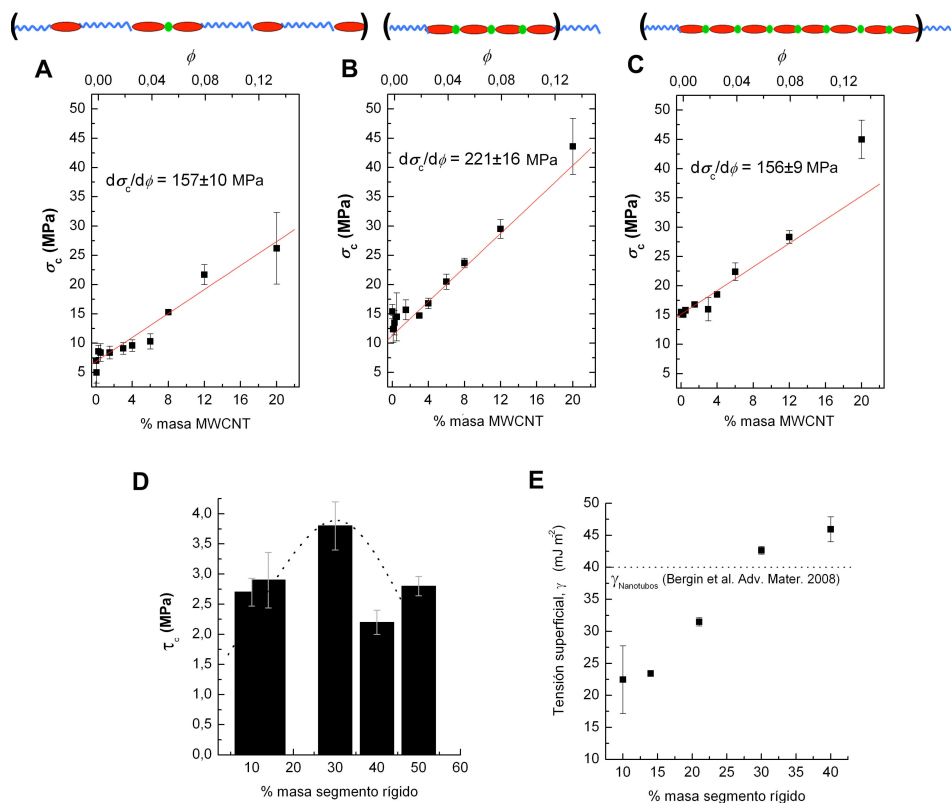
Los composites han sido preparados mediante mezclado en solución, con un proceso de sonicación en sonda previo (10 min) del nanorrefuerzo en el disolvente (DMF/THF o  $\text{H}_2\text{O}$  en los procesados por intercambio de disolvente) tras lo cual se ha adicionado el PU en solución y sonificado nuevamente mediante sonda (10 min) y baño (2 h). Tras este proceso las dispersiones se han depositado en moldes de politetrafluoroetileno y los disolventes se han evaporado lentamente mediante un proceso de vacío y temperatura controlada.

### 3. RESULTADOS

La adición de nanotubos de carbono multipared a las distintas matrices de poliuretano, ha resultado en composites con módulo elástico ( $E$ ), resiliencia y resistencia a rotura ( $\sigma$ ) y mejorados (Fig.2A). En todos los casos la resistencia a rotura se duplica con fracciones de nanotubo entre 12-20% masa. La adición de nanotubos de carbono influye, relativamente a la resistencia de la matriz, más en los poliuretanos con bajo contenido de segmento rígido (con menor resistencia intrínseca) tal y como se aprecia en la Fig.2B. No obstante teniendo en cuenta que el objetivo es lograr materiales más resistentes, se ha estudiado la resistencia absoluta de los materiales frente a la fracción de volumen de nanotubos,  $\phi$  (Fig.3A-C). Analizando el efecto reforzante de los nanotubos en cada serie de composites,  $d\sigma_c/d\phi$ , se observa que los composites preparados con una matriz de 30% masa de segmento rígido (HDI30) evolucionan hacia materiales más resistentes con la adición de nanotubos, viéndose reflejado en su mayor valor de  $d\sigma_c/d\phi$  (Fig. 3B), así como de transferencia de carga,  $\tau_c$ , calculada a partir del valor anterior empleando el modelo de Boywder-Bader para fibras alineadas en las que su longitud es mucho menor a la longitud crítica del sistema. De esta manera se obtiene un máximo en el valor de transferencia de carga para composites preparados con HDI30 (Fig.3D). Este fenómeno puede relacionarse con la coincidencia de valores entre la



**Fig.2 Composites PU/MWCNT.** A) Curvas tensión-deformación de HDI-10 y HDI-40, y sus composites con 20% masa de MWCNT. B) Representación ternaria de la evolución de la resistencia normalizada con la variación en la composición del poliuretano y con la adición de MWCNT.

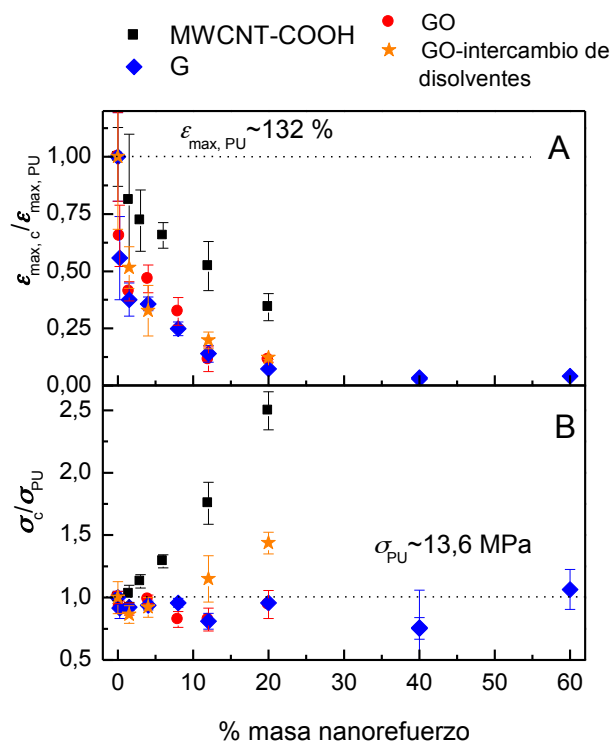


**Fig. 3. Influencia del contenido de segmento rígido del poliuretano en la transferencia de carga.** A-C) Resistencia frente a fracción de volumen de MWCNT para composites con poliuretanos con 10, 30 y 50% masa de segmento rígido. D) Transferencia de carga frente a contenido de segmento rígido del poliuretano. E) Tensión superficial de los poliuretanos en función del contenido de segmento rígido.

tensión superficial de los nanotubos, en torno a  $40 \text{ mJ m}^{-2}$  (Bergin et al. 2008), con la del poliuretano HDI30, de aproximadamente  $42 \text{ mJ m}^{-2}$  (Fig.3E). La influencia del tipo de nanorefuerto se ha estudiado preparando composites con una matriz de poliuretano con 40% masa de segmento rígido que incorporan MWCNT, G y GO en una mezcla de DMF/THF (1:1). Teniendo en cuenta que el GO es muy hidrofílico se han preparado composites empleando el método de intercambio de disolventes, primero dispersando las laminillas de GO en agua, adicionando posteriormente DMF, eliminando el agua y finalmente añadiendo el HDI40 en una disolución DMF/THF como en los casos anteriores. De esta manera se ha mejorado la dispersión de las laminillas en la matriz. Las propiedades de los composites preparados por intercambio de disolvente han resultado ser mejores (mayor ductilidad y resistencia; Fig.4) que los preparados mediante dispersión en DMF/THF.

Tanto las laminillas de grafeno preparadas por exfoliación en solución como mediante oxidación dan lugar a material menos dúctiles que los composites preparados con

MWCNT. Los composites preparados con GO presentan elongaciones a rotura



**Fig.4. MWCNT, G y GO como refuerzo de PU.** A) Elongación a rotura de composites, normalizada respecto a la de la matriz de poliuretano, B) resistencia de los composites normalizada con respecto a la de la matriz, para diferentes concentraciones  $\varphi$  de nanoestructuras de carbono.

ligeramente superior (ej: con 20% masa,  $21 \pm 1\%$ ) que los preparados con G (ej.: con 20% masa,  $12 \pm 1\%$ ). Este hecho se asocia con el menor tamaño medio de partícula de las laminillas de GO, así como con una favorable interacción con los segmentos rígidos de poliuretano. Los nanotubos de carbono resultan proporcionar una mejor conducta mecánica que las laminillas tanto de G como de GO obtenidas en este trabajo. Siguiendo los razonamientos expuestos en la introducción se propone que una reducción de tamaño (área) de las laminillas de grafeno pueda dar lugar a materiales con el refuerzo mas confinado en dominios rígidos y así materiales más dúctiles, resistentes y tenaces.

#### 4. CONCLUSIONES

La naturaleza de la matriz influye notablemente en el comportamiento mecánico de los composites con nanotubos de carbono y su carácter reforzante.

Los nanorrefuerzos MWCNT, G y GO actúan de manera muy diferente en el carácter reforzante de los poliuretanos, observándose un orden de MWCNT > GO > G en cuanto a la efectividad de mejora de la resistencia y evitar la pérdida de ductilidad de los composites resultantes.

#### AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer al Gobierno Vasco (Grupos Consolidados, IT-365-07 y SAIOTEK S-PE09UN07) y a la unidad Macroconducta-Mesoestructura-Nanotecnología-SGIker de los Servicios Generales de la Universidad del País Vasco.

#### REFERENCIAS

- BERGIN, S.D.; NICOLSI, V. P.V.; STREICH, S.; GIORDANI, Z.; SUN, Z.; WINDLE, A.H.; RYAN, P.; NIRAJ, P.; WANG, Z.T.; CARPENTER, L.; BLAU, W.J.; BOLAND, J.J.; HAMILTON, J.P. Y COLEMAN, J.N. (2008). Towards solutions of single-walled carbon nanotubes in common solvents. *Adv. Mat.*, 20, 1876-1881.
- ELICES, M.; GUINEA, G.V.; PLAZA, G.R.; KARATZAS, C.; RIEKEL, C.; F. ANGULLÓ-RUEDA, R.; DAZA, R. Y PÉREZ-RIGUEIRO, J. (2011) Bioinspired fibers follow the track of natural spider silk. *Macromolecules (Artículo en prensa)*
- FERNÁNDEZ-D'ARLAS, B.; KHAN, U.; RUEDA, L.; COLEMAN, J.N.; MONDRAGON, I.; CORCUERA, M. A. Y ECEIZA, A. (2011). Influence of hard segment content and nature on polyurethane/multiwalled carbon nanotube composites. *Comp. Sci. Tech. (Artículo en prensa)*. DOI:10.1016/j.compscitech.2011.02.006.
- FERNÁNDEZ-D'ARLAS, B.; RUEDA, L.; FERNÁNDEZ, R.; KHAN, U.; COLEMAN, J.N.; MONDRAGON, I. Y ECEIZA, A. (2011) Inverting polyurethanes synthesis: effects on nano/micro-structure and mechanical properties. *Soft Mat.*, 9 pp. 79-93.
- LIFF, S.M.; KUMAR, M. Y McKINLEY, G.H. (2007). High-performance elastomeric nanocomposites via solvent-exchange processing. *Nat. Mat.*, 6 pp. 76-83.



## **Influencia de la incorporación de nanopartículas en la resistencia a la compresión paralela al grano de la madera**

**F. A. de Souza Fábio**

Universidade Estadual de Campinas, Brasil.

### **RESUMEN**

La estructura microscópica de coníferas y dicotiledóneas es diferente, así se puede decir que la madera es un material procedente de tejido vegetal con características propias definidas por la fisiología del árbol, por lo tanto un material heterogéneo. Nanociencia y nanotecnología tiene un gran potencial para el desarrollo de nuevos materiales. Con la aparición de nuevas investigaciones y el descubrimiento de nuevas técnicas en la incorporación de nanopartículas, nano-madera se convertirá en un producto de alta tecnología en comparación con su estado actual, el ser un mero producto de la construcción. Así, el uso de nano-madera podría ser mayor para hacer nuevos nanocompuestos con características específicas y otros materiales de alto rendimiento. En este artículo se hace hincapié en la incorporación de nanopartículas a la madera, en particular la nanosílice (nano-SiO<sub>2</sub>), teniendo en cuenta la especie de *Pinus taeda* (*Pinus taeda* L.). La incorporación, en principio, tiene como objetivo identificar la susceptibilidad a incorporar una mayor masa de nanopartículas, siendo necesaria para la ejecución de un ciclo de fusión. Finalmente se hizo la caracterización simplificada del mismo lote de madera por probar la resistencia a la compresión paralela al grano, donde es evidente la influencia de la incorporación de nanosílice la madera.



## **Caracterización mecánica multiescala de nanocomposites de polipropileno con adición de nanoarcillas modificadas**

**C. Domínguez, M. Acebes, I. Segura,**

Centro Tecnológico CARTIF, Parque Tecnológico de Boecillo, 205. Boecillo, Valladolid.

**J. M. Lloris,**

AIDICO – Instituto Tecnológico de la Construcción, Parc Tecnològic, Avda. Benjamín Franklin, 17. Paterna, Valencia.

**M. E. Rodríguez**

Centro Tecnológico ASCAMM, Parc Tecnològic del Vallès, Av. Universitat Autònoma, 23. Cerdanyola del Vallès, Barcelona.

### **RESUMEN**

En los últimos años, la utilización de materiales compuestos se ha visto incrementada notablemente, dado de que estos materiales poseen características especiales y sus cualidades resultan distintas a las de los materiales constituyentes.

El objetivo del presente trabajo es la caracterización multiescala de nanocomposites de matriz polipropileno, con adición de nanoarcillas modificadas. Se emplearon nanoarcillas (montorillonita) modificadas químicamente, como adición de refuerzo en diferentes porcentajes (1%, 2.5% y 5% en peso). Las muestras fabricadas son probetas estándar según UNE-EN-ISO 527-2, obtenidas por inyección.

Se abordó la caracterización de las propiedades mecánicas de las muestras, desde una perspectiva multiescala. Para ello, se combinó la determinación de propiedades globales, junto con la caracterización estructural del material. Los ensayos mecánicos en la máquina de ensayos universal se han realizado a diferentes temperaturas, temperatura ambiente, y temperaturas por encima y por debajo del punto de transición vítrea. Así mismo, se ha caracterizado la estructura de los nanocomposites mediante calorimetría diferencial de barrido, y la nanoestructura mediante ensayos de nanoindentación. De este modo ha sido posible combinar la caracterización a escala nano, micro y macroscópica.

Se ha comprobado que la adición de las nanoarcillas modifica las propiedades de los composites finales, observándose mejoras en lo referente a módulo elástico, y comportamiento térmico, con respecto a la matriz sin aditivar. Así mismo, mediante la realización de los ensayos de caracterización multiescala ha sido posible establecer relaciones microestructura-propiedades en estos materiales.

## 1. INTRODUCCIÓN

En el presente trabajo, se pretende realizar una caracterización multiescala de un material compuesto, formado por una matriz de polipropileno. En la cual se ha introducido un refuerzo en forma de nanopartículas formado por nanoarcillas modificadas de forma química (montmorillonita). Las dosificaciones utilizadas en el refuerzo han sido del 1%, 2,5% y 5%, además de su comparación con el polímero matriz sin aditivar.

Entre los métodos utilizados para caracterizar el efecto de las nanopartículas sobre el polipropileno, se han realizado ensayos a diferentes escalas, que permitan analizar el comportamiento del material tanto a escala macro como a escala nano, y establecer las relaciones entre los distintos niveles

A escala macroestructural se han realizado ensayos mecánicos de tracción, dureza y fluencia y ensayos térmicos de calorimetría diferencial de barrido. A escala microestructural se han realizado ensayos de nanoindentación, extrayendo los parámetros de módulo elástico y dureza.

## 2. CARACTERIZACIÓN DEL POLIPROPILENO CON NANOADICIONES

Para la caracterización de las muestras se ha trabajado con probetas poliméricas con matriz de polipropileno y adiciones de montmorillonita con concentraciones del, 1%, 2,5% y 5%, en peso, Utilizándose 4 juegos de probetas, uno por cada nivel de concentración. Cada juego de probetas, se obtuvo por medio de un proceso de inyección, con geometría según la norma UNE-EN ISO 527-2 1997.

### 2.1 Caracterización estructural. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

La calorimetría diferencial de barrido o DSC (Differential Scanning Calorimeter). es una técnica termoanalítica en la que se mide la diferencia entre el flujo de calor entre la muestra objeto de estudio y una referencia, expuestas al mismo programa de temperaturas. Ambas tienen sistemas de calentamiento y sensores de temperatura independientes, y tanto la muestra como la referencia se mantienen a idéntica temperatura controlando eléctricamente la velocidad a la cual se les transfiere el calor. Esta técnica cuantitativa permite obtener información de la temperatura a la cual tiene lugar el cambio energético y del calor involucrado en el proceso, siendo posible ver puntos significativos de cambios de fase, llamados transiciones térmicas, punto de transición vítrea ( $T_g$ ), punto de cristalización ( $T_c$ ), punto de fusión ( $T_f$ ) y punto de degradación

Los ensayos se han realizaron con el equipo de TA Instruments DSC Q100, utilizando los siguientes parámetros:

- Temperatura inicial -50° C.
- Temperatura final 325° C.
- Rampa de temperatura 10° C/min.

## 2.2 Caracterización mecánica

Determinación de las propiedades en tracción. El ensayo se ha realizado siguiendo las normas UNE-EN-ISO-527-1:1993 y UNE-EN-ISO-527-2:1997, utilizando una máquina universal de ensayos Instron modelo 5582. Para el cálculo del módulo elástico se ha utilizado un extensómetro conforme a la norma ISO 5893.

Las probetas se han fabricado con forma de haltera, con las siguientes dimensiones:

- Anchura en la zona central (b)= 10mm $\pm$ 0,1mm
- Espesor (h)=4mm  $\pm$  0,02mm
- Longitud (l)= 160mm

Inspeccionándolas previamente, de forma que se garantice que se están exentas de torsión, y tienen superficies paralelas recíprocamente perpendiculares. Las superficies están exentas de rayas, oquedades, rechupados y rebabas.

Respecto a la velocidad del ensayo, se ha regulado ésta de forma que sea de 50 mm/min para el cálculo de la carga de rotura y de 0,5 mm/min para determinar el valor del módulo elástico

Determinación del comportamiento en fluencia. El ensayo se ha realizado según la norma UNE-EN-ISO 899-1:2003. La carga se aplica suavemente, a una velocidad de 2mm/min sin provocar sobrecargas momentáneas, y se mantiene constante con una aproximación del  $\pm 1\%$  de la carga establecida, que para este estudio será de 400N.

Determinación de la dureza de indentación por medio de un durómetro (dureza Shore). El ensayo se ha realizado según la norma UNE-EN ISO 868:2003, manteniendo el durómetro en una posición vertical, leyendo la indicación tras 1s para la determinación de la dureza Shore D.

## 2.3 Caracterización nanoestructural.

La caracterización nanomecánica de las muestras se ha realizado mediante la determinación, en las muestras de los valores de dureza y módulo de Young, empleando el equipo de nanoindentación NanoIndenter G200 y una punta tipo Berkovich.

Para el pulido de las muestras se empleó una pulidora automática Tegrapol-15 de Struers, siguiéndose el método indicado a continuación:

	Paño	Disolución	Fuerza	Velocidad	Tiempo
Desbastado1	SiC 320	Agua	20N	300rpm	20seg.
Desbastado2	SiC 800	Agua	20N	300rpm	60seg.
Pulido 1	MD-DAC	DiaproDAC 3	30N	150rpm	15min.
Pulido 2	MD-NAP	NAP-B	20N	150rpm	5min.
Pulido 3	MD-Chem	OP-U	15N	150rpm	5min.

**Tabla 1. Parámetros del pulido**

Durante los ensayos de nanoindentación se mide de forma continua la carga aplicada y la profundidad de penetración del indentador en el material, durante un ciclo de carga y descarga. El análisis de las curvas de descarga permite determinar el área de contacto

entre el indentador y el material ensayado y obtener propiedades mecánicas del material, especialmente dureza y módulo elástico.

### 3. RESULTADOS OBTENIDOS

A continuación se muestran los resultados obtenidos en la caracterización de los nanocomposites de PP con las distintas proporciones de nanoarcillas.

#### 3.1 Caracterización estructural

Tanto en la tabla como en las gráficas puede verse las temperaturas de transición vítrea y fusión (comienzo y fusión completa) para los distintos grupos de probetas analizados

	pp	pp1%	pp2,5%	pp5%
Punto de transición vítrea (°C)	43,46	42,90	43,31	43,28
Comienzo de Fusión (°C)	150,95	151,35	152,49	151,55
Fusión completa (°C)	163,56	164,86	166,08	165,30

**Tabla 2. Puntos de transición térmica**

En la tabla no se aprecian variaciones en el punto de transición vítrea en función del porcentaje de nanoarcillas, pero sí que se producen ligeras variaciones para las temperaturas de fusión.

#### 3.2 Caracterización mecánica

Determinación de las propiedades en tracción. Como resultados del ensayo, se ha determinado:

- Esfuerzo de tracción, sobre la base del área de la sección transversal inicial de la probeta.
- Deformación, sobre la base de la longitud de referencia de la probeta.
- Módulo de elasticidad en tracción, sobre la base de dos valores de deformación especificados  $\epsilon_1 = 0,0005$  y  $\epsilon_2 = 0,0025$ . El cálculo del módulo de elasticidad en tracción se ha realizado a tres temperaturas, temperatura ambiente, 35°C y 55°C, buscando analizar el comportamiento del material a una temperatura inferior y superior a la temperatura de transición vítrea calculada mediante el ensayo de DSC.

A continuación podemos ver los valores de estos parámetros obtenidos para las distintas proporciones de nanopartículas.

	pp	pp1%	pp2,5%	pp5%
Carga máxima (N)	617,78	607,02	602,84	599,45
Esfuerzo de tracción (MPa)	15,33	15,07	15,02	14,89
Deformación(%)	307	175	106	70
Módulo elástico (MPa) $t^a_{amb}$	845,23	854,90	855,57	916,49
Módulo elástico (MPa) 35°C	604,72	618,71	620,94	678,46
Módulo elástico (MPa) 55°C	408,34	379,52	375,50	415,35

**Tabla 3. Resultados de los ensayos de caracterización mecánica**

Determinación del comportamiento en fluencia. Como resultados del ensayo se han determinado

- Deformación por fluencia en tracción nominal
- Módulo de fluencia en tracción nominal

Representando la deformación por fluencia frente al logaritmo del tiempo y el módulo de fluencia calculado frente al logaritmo del tiempo bajo carga, no puede apreciarse una tendencia clara del comportamiento a medida que se aumenta el contenido de nanopartículas

Determinación de la dureza de indentación mediante durómetro (dureza Shore D).

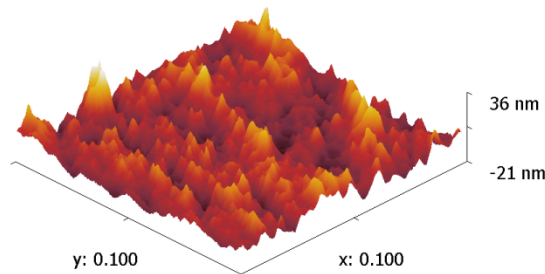
A continuación podemos ver los valores de dureza obtenidos para los distintos grupos de probetas, donde no se aprecian una diferencia representativa

	pp	pp1%	pp2,5%	pp5%
Shore D	58,6	58,3	58,8	58,7

**Tabla 4. Resultados de los ensayos de dureza**

### 3.2 Caracterización nanoestructural

Tras el proceso de pulido, se realizaron mapas superficiales, para determinar la rugosidad superficial de la muestra. Para este tipo de nanocomposites de PP, la rugosidad superficial tiene un valor promedio de 65 nm, lo cual provoca las variaciones que pueden ser apreciadas en la zona superficial.



**Fig. 1. Mapa de superficie de la muestra de polipropileno.**

La dureza del material,  $H$ , se determina fácilmente a partir de la carga máxima aplicada,  $P_{m\acute{a}x}$ , y del valor del área de contacto del indentador,  $A_c$ . El módulo elástico de nanoindentación,  $M$ , se determina a partir de la pendiente de la zona de descarga que nos permite calcular la rigidez  $S$ . En ambos casos es preciso conocer con el área de contacto  $A_c$ , que se ha calculado mediante ensayos de calibración en una muestra patrón de sílice.

La caracterización mecánica de las muestras implicó la determinación del módulo elástico y la dureza empleando un nanoindentador MTS G200, operando con un cabezal XP. Las medidas fueron realizadas empleando el módulo CSM, que permite medir de forma continua la rigidez del sistema; a medida que el indentador penetra, a partir de lo

cual se puede determinar la variación de las propiedades mecánicas en función de la profundidad. Se realizaron matrices de 5X5 indentaciones, hasta 2000 nm de profundidad con una velocidad de indentación de 10nm/s.

En la figura se muestra la variación del módulo elástico en función de la profundidad, para las diferentes muestras.

Si nos fijamos en los valores que se obtienen a profundidades de 2000 nm, podemos apreciar las variaciones que se producen en los valores promedio para en el módulo de elasticidad y dureza en los diferentes grupos de probetas.

	pp	pp1%	pp2,5%	pp5%
Módulo de Young (GPa)	0,61	0,60	0,65	0,69
Dureza (GPa)	0,019	0,019	0,021	0,023

**Tabla 5. Resultados de los ensayos de nanoindentación**

#### 4. CONCLUSIONES

Al aumentar la cantidad de nanocargas en la mezcla, hay una ligera disminución, tanto de la carga máxima como del esfuerzo de tracción a dicha carga, y un aumento en el valor del límite elástico que se hace representativo para una concentración de 5% de nanoarcillas. En cambio, se produce un importante descenso de la deformación a medida que el contenido de nanoarcillas aumenta.

Con respecto al comportamiento a temperatura superior a la temperatura ambiente, puede verse cómo el módulo elástico del material disminuye a medida que la temperatura aumenta, incluso para variaciones pequeñas. Igualmente sólo se aprecia un incremento en las propiedades elásticas, respecto a los valores obtenidos para el polipropileno, para una proporción de arcillas del 5%.

El comportamiento a escala nano es acorde al comportamiento a escala macro, produciéndose variaciones en los valores de módulo elástico (fundamentalmente para la concentración del 5% de nanocargas), pero sin cambios significativos en la dureza del material.

#### AGRADECIMIENTOS

Esta investigación ha sido subvencionada por el Ministerio de Ciencia e Innovación dentro del proyecto DEX-600100-2008-17

#### REFERENCIAS

- (1) UNE-EN-ISO-527-1, -2 de 1996 Determinación de las propiedades a Tracción. Parte 1: Métodos generales. Parte 2: Condiciones de ensayo de plásticos para moldeo y extrusión.
- (2) UNE-EN-ISO-899-1 de 2003 Determinación del comportamiento en fluencia. Parte 1: Fluencia en tracción.



## **Study of the microwave radiation with the surface of a nanocomposite material used in a RAS**

**L.C. Folgueras, M.C. Rezende**

Departamento de Ciência e Tecnologia Aeroespacial, Instituto de Aeronáutica e Espaço,  
Divisão de Materiais, Brazil.

### **ABSTRACT**

The use of materials with electromagnetic properties in fibers and wovens allows the processing of structural absorbing materials. The objective of this work is to process and evaluate nanocomposites obtained from glass fiber woven impregnated with formulations formed with multiwalled carbon nanotubes, added in a polyurethane matrix, in order to use them as structural absorbing materials. For this, the faces of the processed composites were evaluated with regard to their electromagnetic behavior, and at different incidence angles, in order to study the behavior of the microwave radiation on the face it will be applied in aeronautic structures. The behavior shown by the processed composites suggests that the electrical conduction characteristic is related to the quantity of absorbing centers present and also to the insulating components (polymeric matrix and substrate of glass fiber woven); changing the impedance of the absorber, and defining, as a consequence, the behavior of the attenuation of the incident radiation. The processed nanocomposites attenuate up to 70% of the incident microwave radiation

### **1. INTRODUCTION**

The use of electromagnetic radiation in microwave band has become intense in recent years, especially in the telecommunications area, as for example, innovations in sectors of cellular phone services, transmission and reception antennas and communications and safety systems used in aircrafts, ships and vehicles. Consequently, the noise level of such radiation in the environment has increased continuously, rendering a need for greater control of electromagnetic phenomena and assessing their deleterious side effects on living organisms. Radiation absorbing materials (RAM), when employed in military areas, are an important tool used in electronic war, with the importance of their domain based on applying it in camouflaging systems (low detection radar structures) (Thostenson, Chou, 1999; Folgueras, Rezende 2007).

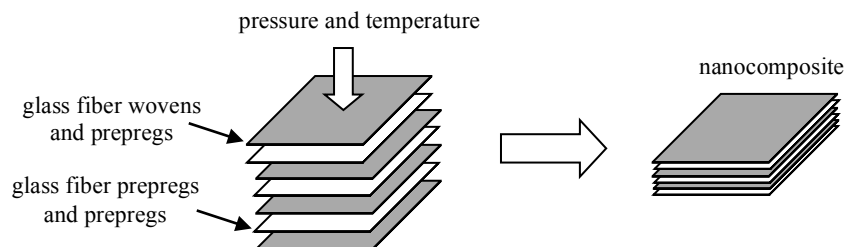
The camouflage of aircrafts, making them invisible to radars, due to their capacity of attenuating the electromagnetic waves sent by the radar (low detection radar structures). With the new technologies related to the textile industry, the demand for fibers or other wovens for special applications has increased significantly; therefore, the use of substrates of glass fiber wovens in the processing of radar absorber materials composites become a requirement for applications in the electronic and aeronautic industry (Lee 1991; Folgueras 2005). Several factors influence how the

electromagnetic radiation interacts with an absorbing material. Generally speaking, one can say that RAMs dissipate the energy of the incident electromagnetic radiation as heat, which is produced by the excitation of the molecular structure (Schleher 1999). The attenuation of the incident electromagnetic radiation by the material depends on the intrinsic characteristics of the material and on the interaction radiation (Chung 2001). The radiation interacts in different ways with dielectric and magnetic RAMs, but the end results of these interactions are the same since the energy of the incident radiation is transformed into heat (Balageas, Levesque 1998; Schleher 1999; Neri 2001; Folgueras, Rezende, 2008).

Radar absorbing structures (RASs) are materials that present characteristics of microwave absorption and also mechanical strength (Lee 1991; Thostenson, Chou, 1999). Usually, this condition is reached by the adequate combination of a determined microwave absorbing center in polymeric matrices combined with substrates that confer mechanical strength. Nanomaterials have attracted more attention because of their particular properties that have allowed new applications in different areas. This potential of application increases when the nanostructures are combined with other materials and the resulted material improves its performance. The combination of polymers with carbon nanotubes allows linking the properties of both materials to form new functional materials, with application in the microwave area. Carbon nanotube represents the form of carbon having a high degree of organization and the high aspect ratio are responsible for their unique electric, magnetic and mechanical properties (Dresselhaus et al. 1995; Qin et al. 2000).

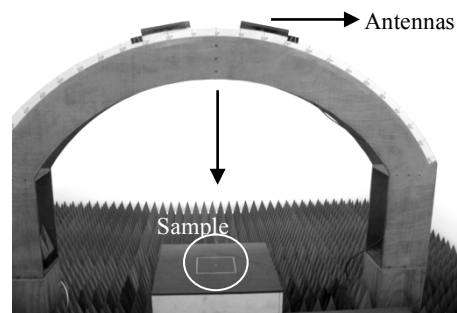
## 2. EXPERIMENTAL

The processing of the absorbing nanocomposites was used woven glass fiber type *Plain Weave* (20 cm x 20 cm) and nanotubes were acquired from Bayer (Baytubes C 150 P - MWNT). The woven were individually impregnated with multi-walled carbon nanotubes, formulations with 0.1, 0.3, 0.5, 0.8 and 1.0% (w/w) in polyurethane matrix (each woven was impregnated one formulation) by conventional painting method. In order to achieve the homogeneous dispersion of the nanotubes (powder) in the polyurethane matrix, mixed use an ultrasonic tip was used (10 minutes). Afterwards, the radar absorbing composite were obtained by stacking the impregnated layers with different formulations and intercalated with glass fiber prepregs fabric. The adhesion between the wovens was guaranteed by the resin excess of the prepregs. The material is cured by means of heat (75°C) and pressure (3 MPa) (Figure 1).



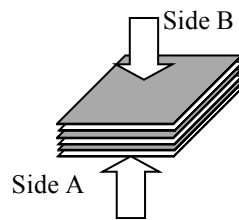
**Fig. 1. Diagram of RASs processing.**

The electromagnetic characterization of the processed nanocomposites, reflection/absorption measurements in the frequency range of 8-12 GHz, was carried out using the Naval Research Laboratory (NRL) arch technique (Skolnik 1970; Knott et al. 1985; Folgueras et al. 2010). The NRL arch consists of a wooden structure in the shape of semicircular arch, which allows the proper positioning of emitting and receiving antennas (horn type) (Figure 2). The samples are placed at the center of the arch curvature; first, the antennas are positioned at the highest position in the arch, and then each antenna is moved  $5^\circ$  to each side of this position. This setup also includes a spectrum analyzer (Anritsu, model MS 2668C) and a frequency generator (Agilent Technologies, model 83752A).



**Fig. 2. NRL arch used to measure the properties of the processed materials.**

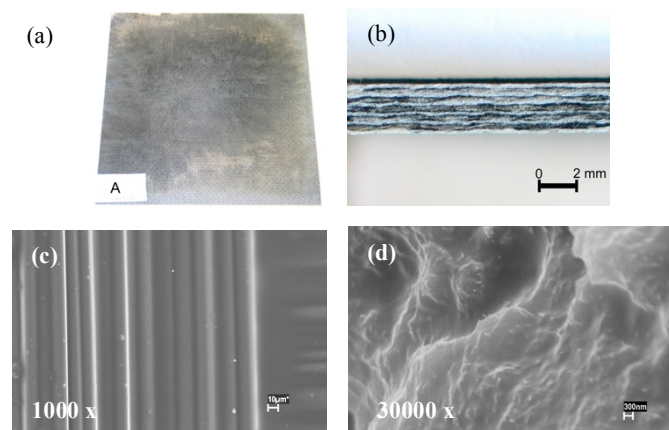
The antennas are always pointed to the center of the sample and the nanocomposites were evaluated on both sides (Figure 3) to compare the reduction of incident electromagnetic radiation. A flat aluminum plate is used as reference for the reflection measurements (100% reflector or 0% absorption). The absorbing structures were characterized by scanning electron microscopy LEO, model 435 VPi (secondary beam images).



**Fig. 3. Diagram of the direction of the electromagnetic signal in the material.**

## 2. RESULTS AND DISCUSSION

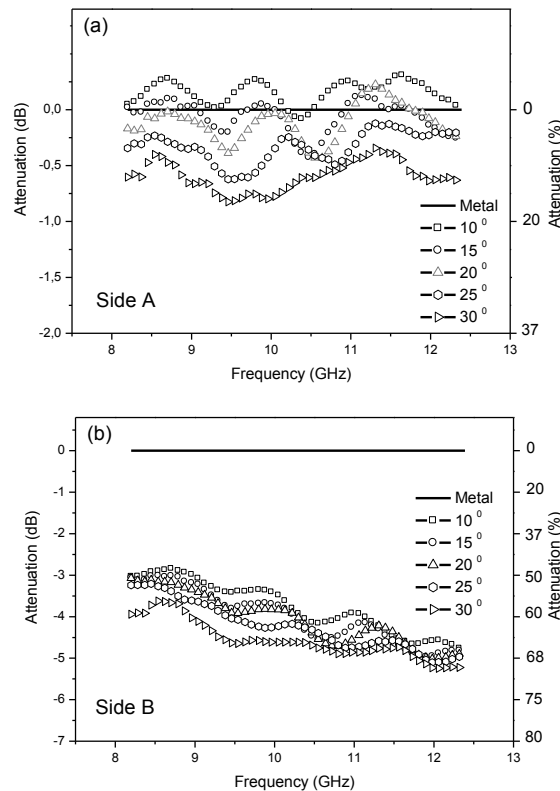
Figure 4 show the appearance of the processed materials and SEM images. In Figure 4(a-b) is show the aspects of the processed composite. In this case is observed that the prepregs use provides a homogeneous aspect on the material surface (Figure 4(a)) and the multilayers resulted of the stacking of the impregnated wovens and the prepregs Figure 4(b). The impregnation of the glass fiber woven was efficient and presents good wetting of the filaments (Figure 4(c)) and, consequently, a adequate anchoring between the formulations and wovens. The analyses of the Figure 4 (d) show a good dispersion of the CNT particles in the polyurethane resin and the little white points are the nanotube. The specific mass and thickness of nanocomposites is  $\sim 1.82 \text{ g/cm}^3$  and  $\sim 2.54 \text{ mm}$ , respectively.



**Fig. 4 - The morphological aspect of the nanocomposites: (a) the side A of nanocomposite processed, (b) section of multilayers, (c) SEM images of impregnated woven and (c) carbon nanotube agglutinated in the matrix.**

Figure 5 show the measurements of the attenuation of electromagnetic radiation to processed materials. The side A of nanocomposite (Fig. 5(a)) attenuated the incident wave less than 20% of the electromagnetic energy. The observed behavior allows suggesting that these materials behave as transparent to radar. This side presented this characteristic because the impregnation was not so efficient how much the other side, with the addition of prepregs it makes to increase the transparency characteristic. On the other hand, the side B (Figure 5(b)) presents attenuation of the incident radiation ( $-5 \text{ dB}$  / frequency 10.0 to 12.5 GHz) and the transparence to the microwaves decreases. It is observed that the material showed attenuation of 50 to 70% of the incident radiation. The low increase of the attenuation in relation to the side A is due to the larger quantity of glass fiber present in the composite, with the addition of the prepreg; in this case, there is a tendency of the material to return to the transparent to radar characteristic, thus reducing the attenuation. It is also noticed that the materials show a tendency to be broadband material to frequencies superior to 10 GHz. Besides allowing the evaluation

of larger dimension materials, the use of this electromagnetic evaluation technique aims at simulating the absorbing material movements, which has already been applied in metal platforms, in relation to the illumination angles of radar.



**Fig. 5 - Reflectivity measurements of the processed nanocomposites: (a)side A of material and (b) side B.**

### 3. CONCLUSIONS

The nanocomposites containing carbon nanotubes and polyurethane applied in wovens glass fiber show good potential to be used as radar absorbing structural material, attenuating from 50 to 70% of the incident electromagnetic radiation. This work still shows the behavior of layers for the formation of the multilayer materials in the processing of microwave absorber. The use of carbon nanotubes in aiming at RAS processing is efficient, that transparent materials typically to the radar characteristics change to absorbing materials. One another interesting characteristic of this studied material is its low specific mass, allowing its number of potential uses for this material.

## ACKNOWLEDGEMENTS

The authors wish to thank the Departamento de Ciência e Tecnologia Aeroespacial (DCTA) for the technical support and the Brazilian government funding agency CNPq (Project numbers: 559246/2008-0 and 151803/2008-0) for financial.

## REFERENCES

- BALAGEAS, D. y LEVESQUE P. (1998) EMIR: a photothermal tool for electromagnetic phenomena characterization. *Revue Generale de Thermique*, 37, 9, pp. 725-739.
- CHUNG, D.D.L. (2001) Electromagnetic interference shielding effectiveness of carbon materials. *Carbon*, 39, 2, pp. 279-285.
- DRESSELHAUS, M.S.; (1995) DRESSELHAUS, G. y SAITO, R. Physics of carbon nanotubes. *Carbon.*, 33, 7, pp. 883-891.
- FOLGUERAS, L.C. (2005) *Obtenção e caracterização de materiais absorvedores de microondas flexíveis impregnados com polianilina*, Dr.Sc. Thesis, São José dos Campos, Brazil: Instituto Tecnológico de Aeronáutica.
- FOLGUERAS, L.C. y REZENDE, M.C. (2007) Hybrid Multilayer Structures for Use as Microwave Absorbing Material. *IEEE Proceedings*, PP. 483-487.
- FOLGUERAS, L.C. y REZENDE, M.C. (2008) Multilayer Radar Absorbing Material Processing by Using Polymeric Nonwoven and Conducting Polymer. *Material Research*, 11, 3, 245-249.
- FOLGUERAS, L.C.; ALVES, M.A. y REZENDE, M.C. (2010) Microwave absorbing paints and sheets based on carbonyl iron and polyaniline: measurement and simulation of their properties. *J. Aerospace Tech. And Management*, 2, 1, PP. 63-70.
- KNOTT, E.F.; SCHAEFFER, J.F. y TULEY, M.T. (1985) *Radar Cross Section*. Artech House Inc., New Jersey.
- LEE, S.M. (1991) *International Encyclopedia of Composites*. New York: VHC Publishers.
- NERI, F. (2001) *Introduction to Electronic Defense Systems*. London: Artech House.
- SCHLEHER, D.C. (1999) *Electronic Warfare in the Information Age*. London: Artech House.
- QIN, L.-C.; ZHAO, X.; HIRAHARA, K.; MIYAMOTO, Y.; YOSSHINORI, A. y LIJIMA, S. (2000) The smallest carbon nanotube. *Nature*, 2000; 408: 50.
- SKOLNIK, M.I. (1970) *Radar Handbook*, New York: McGraw-Hill Book Company, Chapter 7.
- THOSTENSON, E.T. y CHOU, T.-W. (1999) Microwave processing: fundamentals and applications. *Composites - Part A: Applied Science and Manufacturing*, 30, 9, pp. 1055-1071.

## **Polyelectrolytes with nanosized pores on the basis of nitrogen- and oxygen-bearing compounds and some polyamines**

**E.E. Ergozhin, T.K. Chalov, T.V. Kovrigina**

A.B. Bekturov Institute of Chemical Sciences, Almaty, Republic of Kazakhstan

### **ABSTRACT**

Methods of the synthesis of new interpolymeric ion exchange membranes with high electrochemical and physical-mechanical properties are developed. By mercury porometry and electron microscopy methods it is found that the received membranes have a close division with radius of nanostructural pores, also that is opens new possibilities of their applications in electro dialysis devices of the new generation.

### **1. INTRODUCTION**

The analysis of literature data shows that nitrogen-bearing anionites are promising for sorption isolation and concentrating from industrial solutions of transition metals. Ionites of retiform structure differing with high-speed sorption are of great interest. It was shown that ionites on the basis of glycidil ether of resorcin (DGER), vinyl ether of monoethanolamine (VEMEA), allylbromide (AB) and amine extract ions of  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Ni}^{2+}$ .

### **2. EXPERIMENTAL**

Polyelectrolyte's were obtained by polycondensation of diglycidil ether of resorcin, vinyl ether of monoethanolamin, allylbromide and amines (hexamethyldiamin-HMDA, polyethilenimine –PEI, polyethilenpolyamine – PEPA). Temperature is 50-70°C, durability – 7 h.

Composition and structure of ionites have been researched by means of IR-spectroscopy, elemental and chemical analysis.

### **3. RESULTS AND DISCUSSION**

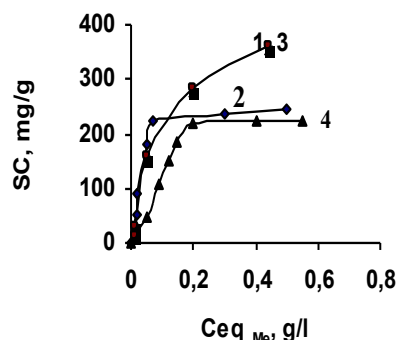
Distinctive frequencies ( $\text{cm}^{-1}$ ) of epoxy groups (810-950, 1250, 3000-3050) are not available in spectrums of synthesized ionites, that evidences on its chemical conversion. Lines of deformation vibrations N-H (1490) and stretching vibrations C-N (1270) of amine groups compounds, asymmetrical stretching vibrations of ether group C-O-C (1100) are available. Absorption in the area of  $1600 \text{ cm}^{-1}$ , conditioned by stretching vibrations of benzene ring, and confirms aromatic character of these compounds. The most effective amining reagent is HMDA (see schedule 1).

Ionite	Static Exchange Capacity (SEC), mg-equiv/g	Specific volume, ml/g
1 DGER:VEMEA:AB:HMDA	8,5	4,5
2 DGER:VEMEA:AB:PEI	7,0	3,8
3 DGER:VEMEA:AB:PEPA	5,8	3,0

**Schedule 1. Some characteristics of synthesized ionites.**

Synthesized ionites have high sorption capacity (mg/g) to transition metal ions ( $SEC_{Cu}$  644,0;  $SEC_{Ni}$  500,6), thus may be used in hydrometallurgy for such metals to be extracted from industrial solution.

In figure 1 isotherms of sorption of ions of platinum metals by the new polyfunctional anionites on the basis of DGER, VEMEA, AB and PEPA and DGER, VEMEA, AB and PEI are offered. As shown in figure, more sharp stroke 1, 3 curved denotes that ions of palladium are absorbed by synthesized anionites from the chloride solutions more better than cations of platinum.



**Fig. 1. Isotherms of sorption of Pd (II) (1,3) and Pt (IV) (2,4) ions by anionites on the basis of PEPA (1,4) and PEI (2,3)**

Isotherms of sorption of ions Pd (II) for both anionites are absolutely identical, that is ionites regardless of their structure are extracting the chlorinecomplexes of palladium in the same degree. Presence of polymer in the structure on the basis of DGER, VEMEA, AB and PEI iminegroups practically does not influence on absorption of Pd (II) ions. Isotherms of sorption of Pt (IV) ions from the  $H_2PtCl_6$  solutions by the anionites, as rising concentration of ions of platinum to 0,5g/l the importance of exchange capacity is sharply increasing, and at more higher content is insignificantly changing. Maximal sorptive capacity on ions of platinum (IV) at their extraction from the solutions in which its concentration is equal to 1,464 g/l, and making for anionites on the basis of PEPA and PEI 234,4 and 263,6 mg/g is observed accordingly. Anionite on the basis of PEI, as shown in figure 1, is possessing more selectivity with respect to ions of platinum (IV) than ionite on the basis of PEPA.

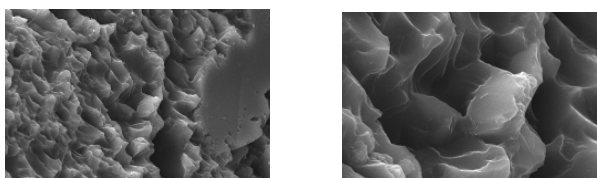


We also used DGER, VEMEA, AB as feedstock for obtaining ion-exchange membranes, and polyvinylchloride (PVC) as thermoplastic polymer. Impact of ratio of starting components and its nature for electrochemical and physical-mechanical indices of forming membranes has been tested with the aim to receive optimal process conditions. Determining of their main electrochemical characteristics was made on lab electro dialysis cells. It was discovered that the largest SEC (4,2 mg-equiv/g) have ion-exchange membranes when mass correlation of DGER+VEMEA+AB+amine :PVC=70:30 mass.%. At that samples have low specific electric resistivity and rather high mechanical strength for plain membranes. Further increase of amine concentration slightly influences on change of SEC membranes (see schedule 2).

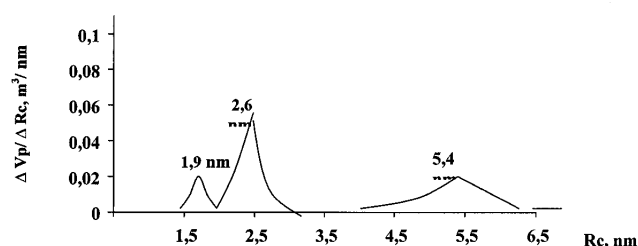
Membranes on the basis of VEMEA:DGER:AB in the presence of	SEC on 0,1 n to solution HCl, mg-equiv/g	Electrical resistance, $\Omega \cdot \text{cm}$	Transport number, %	Specific water permeability, $\text{K} \cdot 10^{-14}, \text{cm}^3 \cdot \text{sec/g}$
PEPA	2,9	90	0,98	1,3
HMDA	3,2	65	0,97	1,8
PEI	4,2	54	0,98	1,9
MA-40	3,4	240	0,94	—

**Schedule 2. Electrochemical properties of interpolymeric membranes on the basis of VEMEA, DGER, AB and connecting PVC which are received in the presence of different polyamines**

Structure of obtained ion-exchange membranes containing different functional groups has been studied by methods of sample and mercurial porometric (figures 2, 3).



**Fig. 2. Micro photographs of samples of synthesized ion exchange membranes**



**Fig. 3. Location of pores with radius in the synthesized ion exchange membranes on the basis of VEMEA, DGER, AB and PEPA**

Study of relative and volumetric membrane porosity represents definite theoretic and

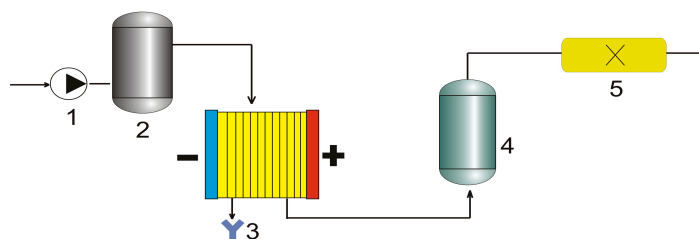
practical interest, as its number and reciprocal position in ionite influences to sorption and electrochemical characteristics of final products. Structure of dry samples is gradually differ from the structure in working turgid state, as far as swelling result in frequent increase of interstice volume due to aquation of functional groups.

Porosity of ion-exchange membranes of interpolymetric type based on DGER, VEMEA, AB and PEPA depends on durability of cure and character of source monomers. It was discovered that they are characterized by specific porosity from 0,2 to 2,0 mg/g, which is decreased when increasing durability of cure.

It is showed, that samples synthesized at 60°C, have the most homogeneous porosity structure in all layer thickness. Rise in temperature to 80°C and increase of duration of thermocuring to 24 hours result in SEC growth and decreasing of relative membrane porosity from 12,9 to 0,8 cm<sup>3</sup>/g depending on the character of starting monomers. Thus, the rise in temperature results in reduction of interstice size and accordingly decreasing of water resistance.

Study of porosity structure of synthesized interpolymetric membranes by means of mercuric intersticemetric showed, that samples mainly consists of interstices of 1,9-2,6 nm in radius and lesser number of interstices of 5,4 nm in radius. Relative specific membrane porosity composes 6,8-1,0 cm<sup>3</sup>/g.

For realization of process of regeneration of water from the organic liquid a scheme of purification and desalination of water (figure 4) is offered: source water by pumping 1 delivers on filter of preliminary treatment 2, then on the electrodialyzer- thickener 3. After that desalinated water is entering on the filter with activated coal 4 for after purification and to impart an advanced flavour to water, and then through the sterilizer 5 entering in to the tank of purified water.



**Fig. 4. Principle technological circuit of the purification and desalination of water and organic liquid: 1 – pump, 2 – filter of preliminary treatment, 3 – electrodialyzer- thickener, 4 – filter with activated coal, 5 – sterilizer**

#### 4. CONCLUSIONS

Thus, ion-exchange polymers and membranes with high sorption, physical-mechanical and electrochemical characteristics are synthesized on the basis of available capable to reaction monomers and oligomers. The size of interstices of obtained membranes has been determined by methods of sample and mercuric intersticemetry. Sizes and maximal narrow interstice allocation by radius of synthesized membranes point to their identity by structure with homogeneous ones that opens immense perspectives for their practical use.

## **Liberación de medicamentos desde nanohíbridos LDHs soportados sobre APL**

**S. San Román, M.J. Holgado, V. Rives**

Departamento de Química Inorgánica, Grupo de investigación QUESCAT, Universidad de Salamanca, España.

### **RESUMEN**

En el presente trabajo se realiza la preparación de hidrotalcitas de Zn-Mg/Al, con varios medicamentos en la interlámina: Diclofenac y Ketoprofen, analizando y estudiando las correspondientes relaciones entre su estructura, los métodos y condiciones de su preparación, y sus propiedades. Posteriormente estas hidrotalcitas se introducen en un soporte polimérico de ácido poliláctico (APL) y se estudia el proceso de degradación en medio fisiológico.

### **1. INTRODUCCIÓN**

Los nanocomposites representan una prometedora alternativa a los materiales compuestos convencionales, debido a la buena dispersión de láminas nanométricas y a su marcada mejora en las propiedades mecánicas, térmicas, eléctricas, ópticas, biodegradables y otra serie de propiedades físicas y químicas. Como consecuencia, ha aumentado el interés y la investigación en este tipo de materiales, encontrando aplicaciones en diversos casos, como la industria del automóvil y empaquetado, en el sector agrícola, en el campo de la Medicina para la liberación controlada de fármacos, inmovilizador de enzimas, como contenedores moleculares que eviten la racemización (Evans et al. 2006), etc.

Los hidróxidos dobles laminares (LDHs) presentan una buena posibilidad para la obtención de nanocomposites, no sólo desde el punto de vista académico y experimental, sino también aplicado a diversos campos de la industria. Existen numerosos trabajos sobre las investigaciones realizados por el grupo QUESCAT donde se incluye este trabajo y que muestran la experiencia y conocimientos del grupo en este tema. Uno de los campos que presenta mayor desarrollo y que suscitan en la actualidad una gran cantidad de trabajos de investigación son los nanocomposites formados por LDH, fármacos y/o polímeros (Jauberti et al. 2006, San Román et al. 2008). Se trata de modular y mejorar las propiedades de los fármacos o polímeros puros.

El trabajo se ha proyectado en dos partes: En la primera se realiza las síntesis de nanocomposites poliméricos preparados con (Zn+Mg)/Al introduciendo en el espacio interlaminar del LDH derivados aniónicos de los fármacos Ketoprofen y Diclofenac elegidos por sus pequeños volúmenes, acciones semejantes sobre los seres vivos y por no contener elementos extraños o venenosos para el organismo. Una vez sintetizados serán caracterizadas las series de muestras mediante las técnicas de análisis químico elemental, difracción de rayos X, espectroscopia infrarroja y análisis térmico. En una

segunda etapa, los sistemas LDH/Fármaco, son encapsulados, mediante la preparación en estado fundido de una fina matriz de ácido poliláctico. Se analiza el proceso de degradación de las muestras en suero fisiológico mediante espectroscopia UV-V.

## 2. PROTOCOLO EXPERIMENTAL

El trabajo se ha desarrollado sobre la síntesis de 2 series de muestras, diferenciando los cationes laminares ZnAl, MgAl y ZnMgAl y con cada una de ellas se han preparado hidrotalcitas con los dos aniones orgánicos: Ketoprofen y Diclofenac, resultando 6 muestras diferentes. Las sales utilizadas y los fármacos fueron suministrados por Sigma-Aldrich (España). Las muestras fueron sintetizadas por el método de coprecipitación con relación molar 2:1 para  $M^{2+}/M^{3+}$ . Se introducen los aniones derivados de los medicamentos en la interlámina, la entrada del anión en el espacio interlamilar requiere un contenido igual a la cantidad del ión trivalente,  $Al^{3+}$ , para conseguir la electroneutralidad de las láminas tipo brucita. Para asegurar la obtención de los productos deseados añadimos el doble de la capacidad de intercambio. Los fármacos se disuelven en etanol en lugar de agua descarbonatada para favorecer el proceso de disolución. En la Tabla 1 se resume la designación de las muestras preparadas.

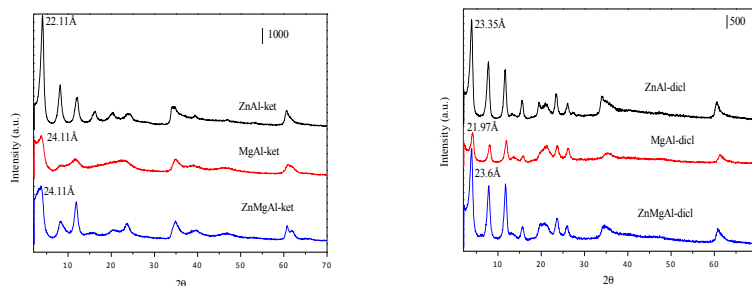
Serie	Cationes	Anión	Designación
A	Zn y Al	Diclofenac	ZnAl-Dicl
	Mg y Al		MgAl-Dicl
	Zn, Mg y Al		ZnMgAl-Dicl
B	Zn y Al	Ketoprofen	ZnAl-Ket
	Mg y Al		MgAl-Ket
	Zn, Mg y Al		ZnMgAl-Ket

**Tabla 1. Composición y designación de las muestras.**

## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

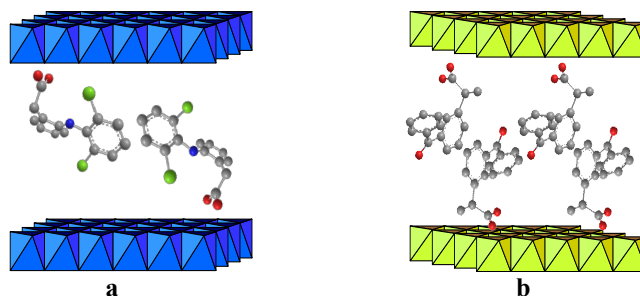
### 3.1 Difracción de Rayos X

En la Figura 1 se muestran los difractogramas de Rayos X de los sólidos intercalados con los medicamentos. Todos los difractogramas de las muestras de ambas series indican la formación, al menos, de una fase tipo hidrotalcita bien cristalizada, con armónicos debidos a los planos basales ( $00l$ ), confirmando una estructura laminar. Las muestras no han sido contaminadas por el dióxido de carbono atmosférico, ya que no aparecen picos correspondientes a una segunda fase tipo hidrotalcita intercalada con el anión carbonato con un espaciado de 7.48 Å. En general, todas las muestras presentan picos agudos, estrechos y simétricos a bajo ángulo de difracción atribuidos a reflexiones basales, junto con líneas no basales, menos intensas y con cierto grado de asimetría, a mayores valores angulares. Los principales máximos de difracción corresponden en todos los casos a los originados por los planos ( $003$ ), ( $006$ ) y ( $009$ ); aparece también un único pico cerca de  $61^\circ$  ( $2\theta$ ) característicos de las hidrotalcitas y correspondiente al plano ( $110$ ). Las muestras ZnAl-fármaco presentan un elevado grado de cristalinidad, siendo mayor en el caso de la muestra ZnAl-Ket y algo menor y similar en ZnAl-Dicl y ZnMgAl-Dicl. El grado de cristalinidad está relacionado directamente con el mayor o menor número de láminas apiladas.



**Fig. 1. Difractogramas de Rayos X**

En todos los casos la intercalación del anión orgánico implica un aumento muy importante del espaciado interlaminar si se compara con el anión carbonato, aumentando a valores entre 21.97-24.11 Å, dependiendo en cada caso de los cationes y del anión intercalado. Teniendo en cuenta el tamaño de las moléculas de Ketoprofen y de Diclofenac, 8.2 y 8.15 Å, respectivamente y suponiendo que el espesor de la capa tipo brucita es de 4.8 Å (Drezdon, 1988) y que el radio de Van der Waals es de 2.7 Å (Huheey et al. 1993), se sugiere que la orientación del medicamento en la interlamina corresponde a una disposición de bicapa perpendicular a las láminas suavemente inclinada (Figura 2.a) o ligeramente superpuestas (Figura 2.b).



**Fig. 2. Esquema de las LDH: ZnAl-Ket y ZnAl-Dicl.**

### 3.2 Análisis químico elemental y análisis térmico

Los resultados del análisis químico elemental para los metales constituyentes de las muestras así como los resultados de los no metales, expresados en tanto por ciento en peso, se recogen en la Tabla 2. Además con los datos obtenidos de análisis químico elemental y los resultados de análisis térmico se obtienen las fórmulas empíricas de las hidrotalcitas con los fármacos intercalados.

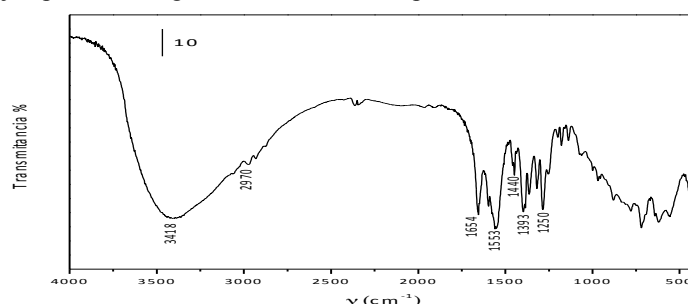
Con el calentamiento se elimina en primer lugar el agua fisisorbida e interlaminar, y posteriormente, tiene lugar el colapso de la estructura laminar dando lugar a la formación de la mezcla de óxidos simples. La combustión de los medicamentos intercalados en la interlamina, tiene lugar a temperatura más alta que en los medicamentos aislados como consecuencia de la gran fortaleza del enlace lámina-interlámina.

Muestra	Zn/ Mg <sup>a</sup>	Al <sup>a</sup>	C <sup>a</sup>	N <sup>a</sup>	H <sup>a</sup>	Fórmula
ZnAl-Dicl	13.6	3.96	24.24	2.02	3.63	$[\text{Zn}_{0.633}\text{Al}_{0.367}(\text{OH})_2](\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{NCl}_2\text{O}_2)_{0.361}$ 0.28H <sub>2</sub> O
MgAl-Dicl	8.56	4.78	30.06	2.51	4.20	$[\text{Mg}_{0.665}\text{Al}_{0.335}(\text{OH})_2](\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{NCl}_2\text{O}_2)_{0.344}$ 0.87 H <sub>2</sub> O
ZnMgAl-Dicl	4.15/ 10.1	4.62	28.92	2.34	3.85	$[\text{Zn}_{0.312}\text{Mg}_{0.356}\text{Al}_{0.335}(\text{OH})_2](\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{NCl}_2\text{O}_2)_{0.346}$ 1.21 H <sub>2</sub> O
Zn/Al-Ket	20.2	4.95	32.13	0	4.24	$[\text{Zn}_{0.628}\text{Al}_{0.373}(\text{OH})_2](\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{O}_3)_{0.339}$ 0.07 H <sub>2</sub> O
MgAl-Ket	11.6	6.53	31.96	0.21	4.77	$[\text{Mg}_{0.663}\text{Al}_{0.337}(\text{OH})_2](\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{O}_3)_{0.237}(\text{NO}_3)_{0.10}$ 0.33 H <sub>2</sub> O
ZnMgAl-Ket	5.35/ 13.2	5.94	28.9	0.14	4.28	$[\text{Zn}_{0.315}\text{Mg}_{0.343}\text{Al}_{0.343}(\text{OH})_2](\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{O}_3)_{0.235}$ (NO <sub>3</sub> ) <sub>0.108</sub> 0.30 H <sub>2</sub> O

**Tabla 2. Resultados de análisis químico y fórmulas.**

### 3.3 Espectroscopía FT-IR

Como cabía esperar, en todos los espectros se registra una banda muy ancha en torno a  $3400\text{ cm}^{-1}$ , correspondiente a los modos de vibración de tensión de los grupos hidroxilo (Crespo et al. 1997). El desplazamiento a menores números de onda comparando con el del grupo OH libre indica que todos los grupos OH están implicados en enlaces mediante puentes de hidrógeno con las capas o el anión del espacio interlamina. En las muestras con Ketoprofén, esta banda es menos intensa y ancha, debido probablemente a que en la estructura de esta molécula no aparece ningún grupo hidroxilo que contribuya al ensanchamiento de esta banda y así sumar su efecto a los hidroxilos de las láminas. Los modos de deformación de las moléculas de agua aparecen entre  $1700\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ , mientras que las vibraciones de tensión se registran en la región entre  $3000\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ , como una banda de intensidad media-fuerte (Cavani et al. 1991). El modo de deformación angular  $\nu_2$  de las moléculas de agua, se registra alrededor de  $1680\text{ cm}^{-1}$  y es la banda que más información aporta para el estudio del agua en los hidróxidos dobles laminares. Aparece un pico a valores entre  $1034$  y  $960\text{ cm}^{-1}$  que se atribuye a la vibración de deformación de grupos hidroxilo unidos a cationes laminares, asignado a la vibración de deformación del enlace Al-OH. La región por debajo de  $1000\text{ cm}^{-1}$  corresponde a las vibraciones M-O por parte de los cationes localizados en las capas. A modo de ejemplo, en la Figura 3 se muestra el espectro FT-IR de la muestra ZnAl-Ket.



**Fig.3. Espectro FT-IR de la muestra Zn/Al-Ket**

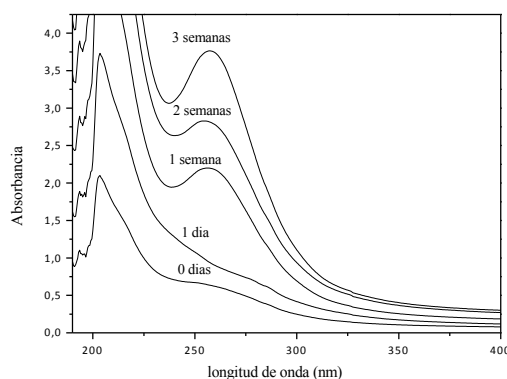
La presencia de los medicamentos queda patente por la aparición de las bandas intensas a  $1553\text{ cm}^{-1}$  y  $1393\text{ cm}^{-1}$  correspondientes a los modos de tensión antisimétrica y simétrica  $\nu_{\text{COO}}$ , respectivamente, del grupo carboxilato (Nakamoto 1997). La presencia de este grupo genera también un hombro a  $2970\text{ cm}^{-1}$  sobre la banda ancha centrada en

3418  $\text{cm}^{-1}$ ; este hombro corresponde también a vibraciones de tensión C-H. En cuanto a la presencia del anillo aromático se pone de manifiesto por el pico a 1654  $\text{cm}^{-1}$ , que se debe a las vibraciones de tensión del grupo  $\nu(\text{C}=\text{C})$ . Por último, la presencia de enlaces C-H da lugar a varios picos poco intensos. Las vibraciones de tensión antisimétrica y simétrica del grupo  $\text{CH}_3$  dan lugar a un pico poco intenso a 2970  $\text{cm}^{-1}$  y otro más débil a 2950  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente. El pico de baja intensidad a 1440  $\text{cm}^{-1}$  es debido a la vibración de deformación antisimétrica del grupo metilo, mientras que las vibraciones de deformación simétrica de dicho grupo se traducen en un pico a 1393  $\text{cm}^{-1}$ .

#### 4. LIBERACIÓN DE FÁRMACOS

El método de encapsulación en estado fundido se ha llevado a cabo utilizando 1 gramo de ácido poliláctico (APL), sintetizado industrialmente. La muestra se pulveriza y se coloca en una navetilla de porcelana, se introduce en una estufa a 150°C. Seguidamente, se añade la hidrotalcita antes de que solidifique el pololáctico. Los nanocomposites así obtenidos son denominados LDH-medicamento P. Posteriormente, se toman 4 mg de muestra y se colocan en 50 mL de suero fisiológico. Finalmente, este sistema se introduce en un baño maría en el que se fija una temperatura de 35-40°C, que simularán las condiciones presentes dentro del organismo.

Semanalmente se extraen 5 mL de esa disolución y se miden los espectros UV. La Figura 4 muestra, a modo de ejemplo, las bandas de absorción de Ketoprofen liberado a la disolución de suero fisiológico. El estudio se ha realizado a lo largo de varios meses puesto que la degradación del poliláctico, es lo suficientemente lenta para ralentizar la liberación del medicamento al suero. De esta forma la destrucción de soporte poliláctico en el suero fisiológico permite la lenta liberación de la hidrotalcita al medio, a su vez esta hidrotalcita es destruida y el medicamento es liberado desde la interlámina donde estaba retenido. Puede observarse claramente como, pequeñas cantidades de fármaco, generan bandas muy intensas a 260 nm en el caso del ketoprofen.



**Fig.4. Espectro UV de ZnAl-Ket P a lo largo del tiempo.**

La liberación máxima del fármaco para la muestra ZnAl-Ket P se produce a los 3 meses y coincide con la cantidad de fármaco intercalado. Resultados similares se han obtenido para el resto de muestras preparadas, oscilando la liberación total entre 3 y 4.5 meses.

## 5. CONCLUSIONES

Las muestras obtenidas al intercalar los medicamentos nos proporcionan compuestos con una alta cristalinidad. Los difractogramas de rayos X de los sólidos muestran que la única especie cristalina es la hidrotalcita. El espaciado basal de todas las muestras está entre 22-24 Å, y demuestra la intercalación de los medicamentos en la interlámina. La espectroscopia FT-IR confirma la presencia en el espaciado interlaminar de los medicamentos, en todas las muestras aparecen los picos característicos de cada uno de los enlaces que se detectan en los medicamentos puros ligeramente desplazadas de sus posiciones iniciales. La degradación del soporte poliláctico en el suero fisiológico y posterior destrucción de la hidrotalcita permite la liberación del medicamento desde la interlámina donde estaba retenido.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer la ayuda financiera de FEDER y MICINN (MAT 2009-08526).

## REFERENCIAS

- CAVANI, F., TRIFIRÓ, F., VACCARI, A. (1991). Hydrotalcite-type anions clays: Preparation, properties and applications. *Catal. Today*, 11, pp. 173-302.
- CRESPO I., BARRIGA C., RIVES V., ULIBARRI M. A. (1997). Intercalation of iron hexacyano complexes in Zn,Al-hydrotalcite. *Solid State Ionics*, 101-10,3 pp. 729-735.
- DREZDON, M.A.(1988). Synthesis of Isopolymetalate-Pillared Hydrotalcite via Organic-Anion-Pillared Precursors. *Inorg. Chem*, 27, pp. 4628-2632.
- EVANS, D.G., DUAN, X. (2006). Preparation of layered double hydroxides and their applications as additives in polymers, as precursors to magnetic materials and in biology and medicine. *Chem. Comm.*, 5, pp.485-496.
- HUHEEY, J.E., KEITER, E.A., KEITER, R.L. (1993). Inorganic Chemistry, Principles of Structure and Reactivity, 4th ed. HarperCollins, New York, pp.114.
- JAUBERTIE, C., HOLGADO, M.J., SAN ROMÁN, M.S., RIVES. V. (2006). Structural characterisation and delamination of Lactate-Intercalated Zn,Al-Layered Double Hydroxides. *Chem Mater*. 18, pp. 3114-3121.
- NAKAMOTO, K. (1997). *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 5<sup>th</sup> ed., J. Wiley & Sons, New York.
- SAN ROMÁN, M.S., HOLGADO, M.J., JAUBERTIE, C., RIVES. V. (2006). Synthesis, characterisation and delamination behaviour of lactate-intercalated Mg,Al-hydrotalcite-like compounds. *Solid State Sciences*, 10, pp. 1333-1341.



## **Probabilistic failure of composites considering long-term fatigue-based damage**

**M. Chiachio Ruano, J. Chiachio Ruano, G. Rus**

Departamento de Mecánica de Estructuras e Ingeniería Hidráulica, Universidad de Granada, España.

### **RESUMEN**

Fibre-reinforced composites are often selected for high-responsibility structural applications due to their high specific stiffness and strength, and corrosion resistance although not enough is known about their long-term fatigue behavior, such as matters in aerospace applications, civil engineering, off-shore, and other of difficult maintenance. Composites are well-rated in fatigue life time, but not in the number of cycles to initial damage or in evolution of damage. Deficiencies in damage prediction methodologies for these materials and the absence of a correct damage consideration in the reliability problem, may lead to insecure structural designs and inadequate decisions for maintenance and rehabilitation along its lifetime. A statistically consistent method to asses fatigue reliability in the framework of a cumulative damage state, treated as Markov Chain stochastic process, is the main objective of this work.



## Nuevos métodos de ensayo a flexión para la determinación de propiedades a cortadura en el plano basados en efectos de acoplamiento elástico

G. Vargas, F. Mujika

Grupo 'Materiales + Tecnología', Departamento de Ingeniería Mecánica,  
Escuela Universitaria Politécnica, Universidad del País Vasco  
Plaza Europa, 1, 20018 Donostia - San Sebastian, España  
E-mail: gustavo.vargas@ehu.es, Página web: <http://www.ehu.es/GMT/>

### RESUMEN

El objetivo de este trabajo es presentar dos métodos novedosos para determinar las propiedades a cortadura en el plano de laminados unidireccionales basados en los efectos de acoplamiento elástico que presentan los laminados oblicuos y los laminados anti-simétricos. Ambos métodos se llevan a cabo mediante cargas de flexión a tres puntos. En este trabajo se indican las ventajas e inconvenientes de ambos métodos y se presentan las condiciones de ensayo que garanticen su aplicabilidad.

### 1. INTRODUCCIÓN

Las características anisótropas de los materiales compuestos ofrecen algunos beneficios potenciales. Tal es el caso de los efectos de acoplamiento elástico, los cuales introducen complicaciones significativas en el análisis de placas laminadas y ofrecen la posibilidad de aprovechar ciertos comportamientos que no se presentan en algunas estructuras ortótropas. En tal sentido, los composites laminados no presentan las mismas simetrías que las de un material isótropo, con lo cual, las deformaciones normales pueden estar relacionadas con las tensiones de cortadura, en cuyo caso las deformaciones de cortadura están relacionadas con las tensiones normales. Este hecho origina efectos de acoplamiento elástico en el laminado, como son el acoplamiento entre el comportamiento normal y el de cortadura, y entre la flexión y la torsión.

Estos efectos de acoplamiento elástico dependen de la orientación, la configuración y la secuencia del laminado, y deben considerarse para estudiar el comportamiento mecánico de dichos materiales. Así, es posible desarrollar nuevos métodos de ensayo con base en el entendimiento de tales acoplamientos. Según la Teoría Clásica de Placas Laminadas, los tipos de acoplamiento elástico que presenta un laminado multi-direccional se pueden determinar a partir de sus coeficientes de rigidez ( $A_{ij}$ ,  $B_{ij}$ ,  $D_{ij}$  con  $i, j = x, y, s$ ).

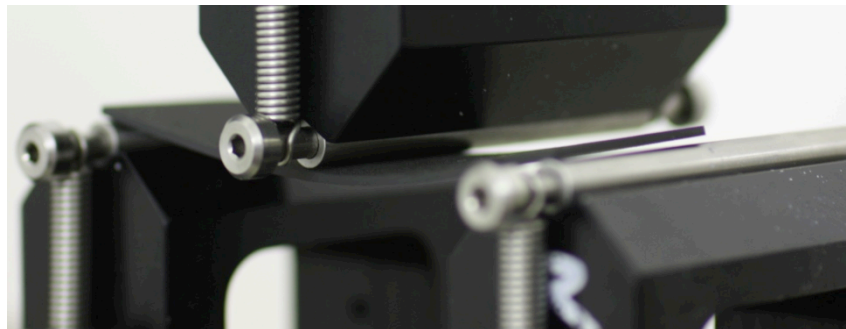
Mujika et al. (2005) y Vargas y Mujika (2010 y 2011) han publicado una serie de artículos sobre la determinación de las propiedades a cortadura en el plano mediante ensayos de flexión, y han propuesto dos nuevos métodos de ensayo aprovechando los acoplamientos elásticos de dos configuraciones de laminado: laminados oblicuos  $[\theta]_n$  y laminados anti-simétricos  $[\theta/-\theta]_{n-as}$ .

## 2. ANÁLISIS TEÓRICO

### 2.1 Ensayo de flexión oblicua

Tipos de acoplamiento: normal-cortadura y flexión-torsión.

Mujika et al. (2005) han estudiado el ensayo de flexión en laminados unidireccionales oblicuos  $[\theta]_n$  considerando dos condiciones de contacto, en función de si se presenta o no un despegue entre la probeta y los apoyos de ensayo. El método propuesto considera la condición de pequeños desplazamientos y requiere que ocurra un despegue entre la probeta y los apoyos, como se puede apreciar en la Figura 1.

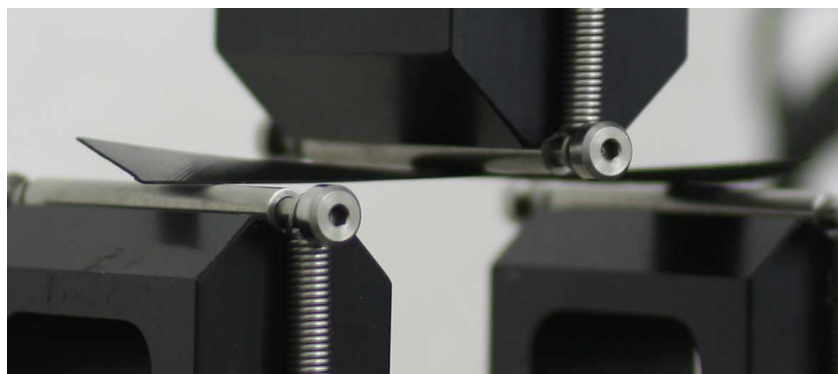


**Fig. 1.** Despegue de la probeta en un ensayo de flexión oblicua de laminados unidireccionales debido al acoplamiento flexión-torsión.

### 2.2 Ensayo de flexión $\pm 45^\circ$ anti-simétrico

Tipos de acoplamiento: cortadura-flexión y normal-torsión.

Partiendo de la secuencia de laminado para el ensayo de cortadura a tracción  $\pm 45^\circ$ , Vargas y Mujika (2011) han analizado las configuraciones de laminado simétrico y anti-simétrico sometidas a cargas de flexión como posibles alternativas para desarrollar nuevos métodos de ensayo a cortadura. Se ha elegido la configuración anti-simétrica  $\pm 45^\circ$  ya que no se presentan efectos de acoplamiento flexión-torsión. Sin embargo, en esta configuración se genera un momento torsor higrotérmico que causa un contacto parcial inicial entre la probeta y los apoyos, como se muestra en la Figura 2.



**Fig. 2.** Alabeo inicial de la probeta de un laminado angular  $[+45/-45]$  anti-simétrico, debido al momento higrotérmico resultante de torsión.

De este modo, se han obtenido expresiones para determinar tanto el módulo de cortadura en el plano  $G_{12}$  como la resistencia a cortadura en el plano  $X_{12}$ , considerando el ensayo de flexión para los dos tipos de laminados: oblicuo  $[\theta]_n$  y anti-simétrico  $[+45/-45]_{n-as}$ . Para la determinación de  $G_{12}$  se ha considerado la zona elástico-lineal de la curva experimental carga-desplazamiento. Para la determinación de  $X_{12}$  se ha supuesto que la resistencia a cortadura es igual a la máxima tensión de cortadura en el plano en el punto de fallo, tomando la carga aplicada en el momento del fallo a primera lámina.

### 3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Se ha llevado a cabo una caracterización a cortadura en el plano mediante los dos métodos de ensayo de flexión a tres puntos de un laminado unidireccional de resina epoxi reforzada con fibra de carbono, referencia AS4/8552 de Hexcel Composites. Las propiedades mecánicas del laminado han sido facilitadas por Feih y Shercliff (2005), han sido determinadas por British Aerospace y se presentan en la Tabla 1.

Los ensayos en laminados oblicuos se han ejecutado para cuatro ángulos de orientación de fibra:  $10^\circ$ ,  $20^\circ$ ,  $30^\circ$  y  $45^\circ$ , y los ensayos en laminados anti-simétricos para tres secuencias de laminado:  $[+45_4/-45_4]$ ,  $[+45_2/-45_2]_2$ , y  $[+45/-45]_4$ . Para los ensayos se han considerado diferentes relaciones distancia entre apoyos-ancho,  $c = L/b$ , considerando una condición de pequeños desplazamientos: la máxima deflexión durante el ensayo no debe exceder el 10% de la distancia entre apoyos.

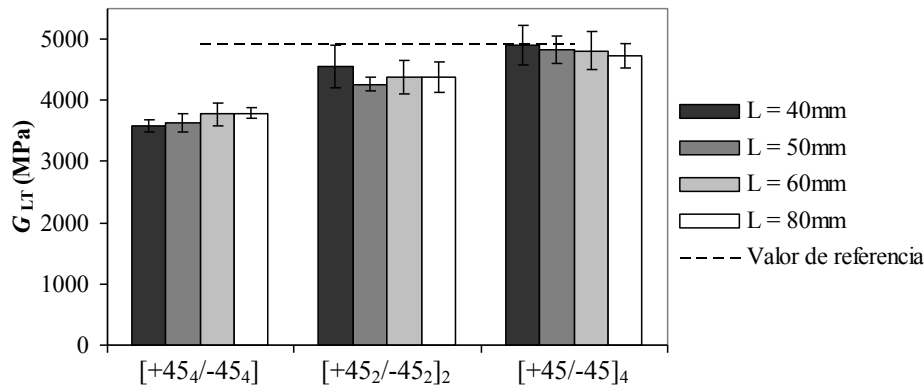
$E_{1t}$	$E_{2t}$	$G_{12}$	$\nu_{12}$	$V_f$
135 GPa	9,5 GPa	4,9 GPa	0,3	60 %v
$X_{1t}$	$X_{1c}$	$X_{2t}$	$X_{2c}$	$X_{12}$
1707,8 MPa	1163,2 MPa	95,4 MPa	244 MPa	116,5 MPa

**Tabla 1. Propiedades mecánicas del laminado unidireccional epoxi/carbono, AS4/8552.**

### 4. RESULTADOS Y ANÁLISIS

Los resultados experimentales han indicado que, para el material caracterizado, ambos métodos (ensayo de flexión oblicua y ensayo de flexión anti-simétrico) son adecuados para la determinación de  $G_{12}$  y  $X_{12}$ , y que los valores obtenidos concuerdan con las propiedades de referencia:  $G_{12-R} = 4,9$  GPa y  $X_{12-R} = 116,5$  MPa.

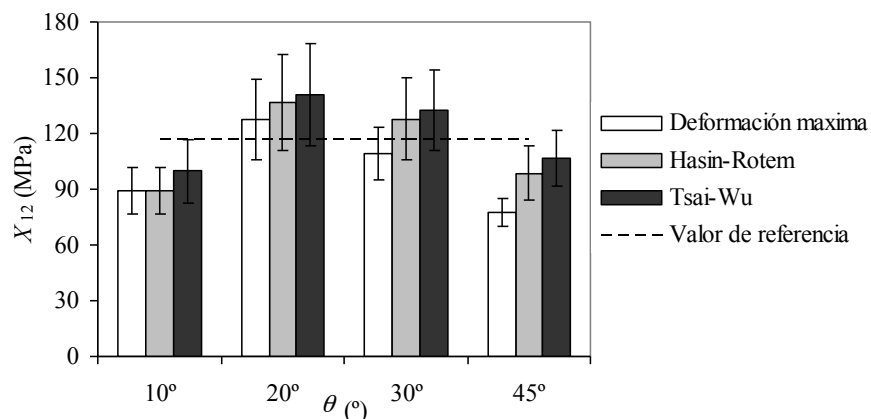
Los resultados correspondientes al módulo de cortadura en el plano han revelado que no existe una diferencia apreciable entre las diferentes distancias entre apoyos consideradas. Por lo tanto, se puede considerar que el análisis llevado a cabo mediante la Teoría Clásica de Placas Laminadas, sin tener en cuenta los efectos de cortadura, es adecuado. En el caso del ensayo de flexión de laminados anti-simétricos, los resultados experimentales coinciden con las propiedades de referencia sólo para la secuencia de laminado  $[+45/-45]_4$ , como se presenta en la Figura 3. Este hecho puede deberse a que para las otras dos configuraciones se presenta un contacto parcial entre la probeta y los apoyos durante todo el ensayo.



**Fig. 3. Módulo de cortadura en el plano mediante el método de flexión con laminados anti-simétricos.**

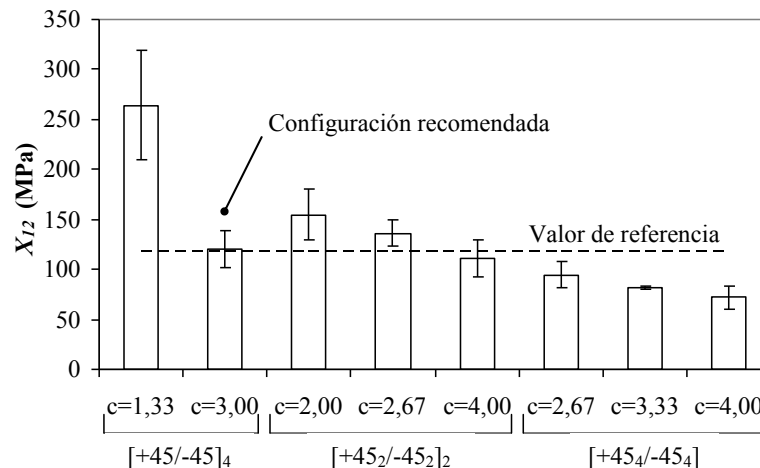
Los resultados de la resistencia a cortadura en el plano han mostrado que, para el ensayo de flexión oblicua, el ángulo de orientación de fibra más adecuado es  $20^\circ$ , ya que se generan altas tensiones de cortadura y bajas tensiones normales transversales, y se promueve un comportamiento lineal de la probeta, lo que es adecuado pues el desarrollo analítico se ha desarrollado con base en un modelo lineal del material. Estos resultados se presentan en la Figura 4.

Para estudiar los modos de fallo asociados al ensayo de flexión oblicua se han considerado tres criterios de fallo: máxima deformación, Hashin-Rotem y Tsai-Wu. Los criterios se han ajustado suponiendo que el modo de fallo en todas las configuraciones analizadas es siempre en la interfibra. Los resultados revelan que para la determinación de  $X_{12}$  no es necesario emplear un criterio de fallo particular. Es suficiente considerar que la resistencia a cortadura interlaminar es igual a la tensión de cortadura en el momento del fallo.



**Fig. 4. Resistencia a cortadura en el plano obtenida mediante el ensayo de flexión oblicua, de acuerdo con diferentes criterios de fallo.**

La Figura 5 presenta los resultados para  $X_{12}$  en el caso del ensayo de flexión de laminados anti-simétricos. Estos resultados indican que la configuración recomendada es la de un laminado antisimétrico alternado  $\pm 45^\circ$ , es decir la configuración  $[+45/-45]_4$ , con una relación distancia entre apoyos-ancho igual a 3.



**Fig. 5. Resistencia a cortadura en el plano mediante el método de flexión con laminados anti-simétricos.**

## 5. CONCLUSIONES

Este trabajo presenta dos nuevos métodos de ensayo a flexión con el fin de determinar el módulo y la resistencia a cortadura en el plano a partir del estudio de los efectos de acoplamiento elástico que presentan los laminados oblicuos  $[\theta]_n$  y los laminados anti-simétricos  $[+45/-45]_{n-as}$ . Las principales ventajas de los métodos propuestos son: la ausencia de efectos de restricción en los extremos de la probeta, la simplicidad de la configuración del ensayo a flexión y, para la determinación de  $G_{12}$ , no se requieren medidas extensométricas.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el apoyo técnico y humano de los SGiker (UPV/EHU, MICINN, GV/EJ, FEDER y FSE).

## REFERENCIAS

- FEIH S. Y SHERCLIFF HR. (2005). Composite failure prediction of single-L joint structures under bending. *Compos Part A*, 36, pp. 381-95.
- MUJICA F., VALEA A., GAÑÁN P. Y MONDRAGON I. (2005). Off-axis flexure test: a new method for obtaining in-plane shear properties. *J Compos Mater*, 39, pp. 953-980.
- VARGAS G. Y MUJICA F. (2010). Determination of in-plane shear strength of unidirectional composite materials using the off-axis three-point flexure and off-axis tensile tests. *J Compos Mater*, 44, pp. 2487-2507.
- VARGAS G. Y MUJICA F. (2011). Determination of in-plane shear properties by three-point flexure test of  $\pm 45^\circ$  anti-symmetric laminates. *Polym Test*, 30, pp. 204-215.





## **Análisis de las propiedades mecánicas interlaminares de composites de epoxi/fibra de carbono modificados con MWCNT**

**J. de Gracia, G. Vargas, J. Ibarretxe, F. Mujika**

Grupo de Materiales + Tecnologías, Departamento de Ingeniería Mecánica, Escuela Politécnica, Universidad del País Vasco, Plaza Europa, 1, 20018 San Sebastián

### **RESUMEN**

En el presente trabajo se estudia la mejora de la resistencia interlaminar de un composite laminado, reforzado con fibra larga, mediante la incorporación de nanotubos multicapa (MWCNT). Los laminados han sido modificados mediante una disolución de nanotubos, aplicada en el plano central del laminado con la ayuda de un aerógrafo. Los ensayos de fractura interlaminar se han realizado mediante el ensayo End Notched Flexure, usando para su caracterización el método Beam Theory including Bending Rotation Effects propuesto recientemente. Se ha observado un aumento de hasta el 22% en el inicio de la propagación de grieta y un aumento de un 14% en la resistencia a la propagación de la grieta, sin que ello afectara al módulo de flexión del material.

### **1. INTRODUCCIÓN**

Tradicionalmente las matrices poliméricas han sido modificadas mediante diversos refuerzos con el objetivo de mejorar algunas de sus propiedades, principalmente las mecánicas. Una de las partículas utilizadas en los nanocompuestos poliméricos son los nanotubos de carbono (CNT), debido a las propiedades que le confiere su proporción de aspecto. Sin embargo, aunque existen avances, no se ha llegado a resultados muy satisfactorios por los múltiples factores que determinan la adhesión entre la intercara matriz-nanotubos y por tanto la transferencia de tensiones (Mylvaganam et al. 2007).

Entre los factores a tener en cuenta antes de la utilización de los nanotubos se pueden nombrar los procesos de funcionalización, alineamiento y dispersión. La funcionalización trata de minimizar la tendencia al agrupamiento mediante la formación de grupos funcionales en su pared externa, aumentando su solubilidad y propiciando una mejor interacción con otras especies moleculares como polímeros (Gojny et al. 2004 y 2006). El alineamiento de es una forma de maximizar una propiedad anisótropa en la fabricación de un composite dirigiendo el refuerzo en la dirección deseada, mientras que una dispersión correcta permite maximizar el efecto del refuerzo al evitar la formación de agregados de partículas y por encontrarse los CNTs más uniformemente repartidos.

Este trabajo se centra en los laminados de fibra larga de carbono (CFRP) y en la dispersión de CNTs en su interlámina, ya que tradicionalmente este tipo de materiales

tiene propiedades mecánicas interlaminares pobres, comparando con sus propiedades mecánicas en el plano XY. El objetivo del presente trabajo es mejorar la resistencia interlaminar de un CFRP, mediante la incorporación CNTs. Para ello se va a dispersar una disolución de nanopartículas en la lámina central del laminado, mediante un aerógrafo, y se va a estudiar la influencia de estas partículas mediante el ensayo End Notched Flexure (ENF).

## **2. PARTE EXPERIMENTAL**

### **2.1 Materiales y aparatos**

El material utilizado en los ensayos es un laminado unidireccional de fibra de carbono T300 y matriz epoxi F593 proporcionados por Hexcel Composites y fabricado por compresión en caliente. Se han fabricado un total de 15 laminados de 12 preimpregnados cada uno. Algunos de los laminados se han modificado con MWCNTs proporcionados por ARKEMA, tanto funcionalizados como sin funcionalizar. El contenido en volumen de fibra en los preimpregnado es del 50%, lo cual proporciona al material un Módulo de Flexión de aproximadamente 100GPa, y un Módulo a Cortadura de unos 4 GPa. El Tiempo de Gel de la resina determinado por DMA fue de 20 minutos a 120°.

Para la realización de los ensayos, se ha utilizado una máquina universal de ensayos MTS con una célula de carga de 10KN. En cuanto a los útiles, tanto los soportes como el aplicador de carga tienen unos rodillos de radio 2,5 mm.

### **2.2 Proceso de fabricación**

Antes de su incorporación la cantidad de nanopartículas correspondiente a un 0,1% de la masa de matriz por lámina, se ha medido en una balanza de precisión y se ha mezclado con 50cc<sup>3</sup> de disolvente. La mezcla se ha mantenido durante 30 minutos en un baño sónico. Parte de los MWCNTs han sido oxidados en una solución compuesta de ácidos sulfúrico y nítrico, de acuerdo con el método presentado por Goyanes et al. (2007), y Fernández d'Arlas et al. (2009).

Las nanopartículas se han atomizado sobre las láminas de prepreg mediante un aerógrafo A8-300 con diámetro de cabezal de 0,2mm. Cada lámina atomizada se reserva hasta que el disolvente se evapore y se incorpora como lámina central del laminado fabricado, modificando únicamente la interlámina central del material.

Los prepreps, cortados a medida con una guillotina se apilan sobre un molde de placas de cobre cubierto de teflón e impregnado con Frekote para facilitar el desmoldeado, para seguir el procedimiento de prensado en caliente y curado. Durante el proceso de apilamiento se introduce una lámina de teflón en parte de la superficie de contacto de las láminas centrales para provocar la grieta inicial necesaria en las probetas para los ensayos ENF que se van a llevar a cabo.

El proceso de curado consiste en la aplicación de una temperatura inicial de 120°C, manteniéndola durante 35 minutos. En este paso se controla la presión para impedir que el material fluya en exceso por los lados de la placa. Posteriormente se aplica la presión de forma continua y se eleva la temperatura a 180°C manteniendo el laminado

de este modo durante dos horas. Pasado este tiempo y siempre sin quitar la presión, para evitar que exista deformación, se deja enfriar lentamente para evitar tensiones residuales dando por finalizado el proceso.

### 2.3 Ensayos mecánicos

Para la obtención de las R-curvas a partir de los datos de los ensayos se utilizó el método y las aproximaciones desarrollados por Arrese et al. (2009). Este novedoso método denominado Beam Theory including Bending Rotation effects (BTBR) permite sin métodos ópticos para calcular el avance de grieta, la obtención de las R-curvas en modo II en los ensayos ENF. Únicamente son necesarios los datos de carga y desplazamiento proporcionados por la máquina de ensayos. El método incluye el efecto de las deformaciones locales, el cortante y las rotaciones de flexión. Las deformaciones locales incluyen el desplazamiento por el cambio de espesor en la probeta y el desplazamiento debido a la flexión de la máquina de ensayos. Ambos se incluyen en la constante de rigidez, que en los presentes ensayos tiene un valor de  $k=15900$  N/mm.

El cálculo previo del módulo de flexión  $E_f$ , necesario para el método BTBR se realizó mediante la expresión propuesta por Mujika (2007).

Las dimensiones nominales de las probetas son de 15 mm de anchura y 2,1 mm de grosor, mientras que la longitud es de 230 mm, teniendo en cuenta que los primeros 50 mm de longitud corresponden a la grieta inicial. Los ensayos se han realizado con una luz de 80 mm.

## 3. RESULTADOS

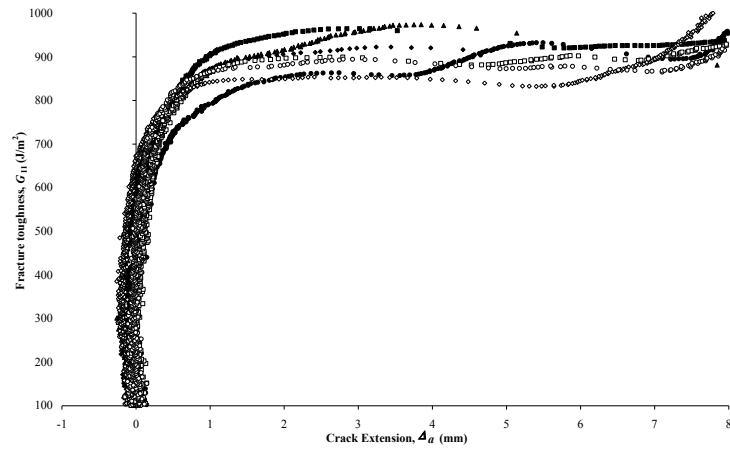
### 3.1 Propiedades a flexión

Los ensayos indican que la modificación realizada en los laminados mediante MWCNTs no afecta en este caso al Módulo de Flexión. Dicho resultado era esperado, ya que la modificación se realiza únicamente en el plano medio, donde la deformación es nula.

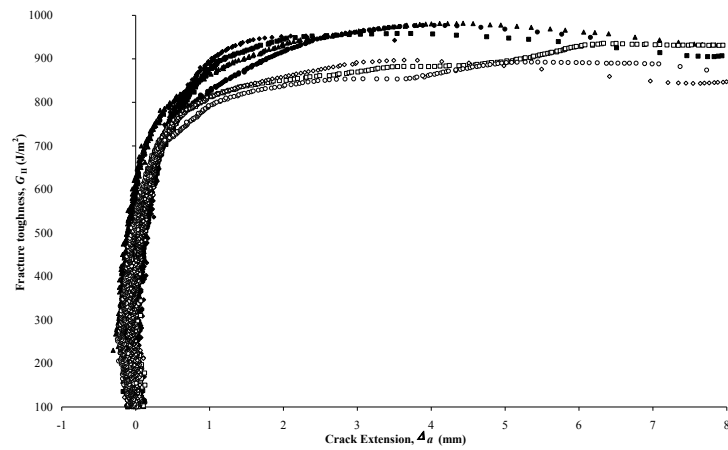
### 3.2 Propiedades a fractura interlaminar en Modo II

En la figura 1 podemos ver la R-curva del material sin modificar, usado como material de referencia.

La utilización del Etanol como solvente para la dispersión de las nanopartículas en la lámina de preimpregnado se ha evaluado mediante la realización de ensayos con material modificado únicamente con el producto solvente, ya que al extenderlo en la lámina reaccionan en cierta medida con la resina de la matriz antes de desaparecer. En la figura 2 se puede apreciar como los datos son prácticamente iguales a los de la muestra de referencia, por lo que se concluye que el disolvente utilizado no influye en los resultados.

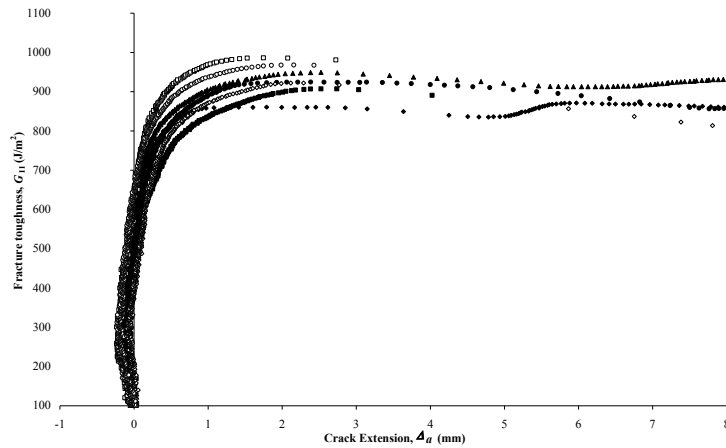


**Fig. 1. Probeta sin modificar.**



**Fig. 2. Probeta modificada con etanol.**

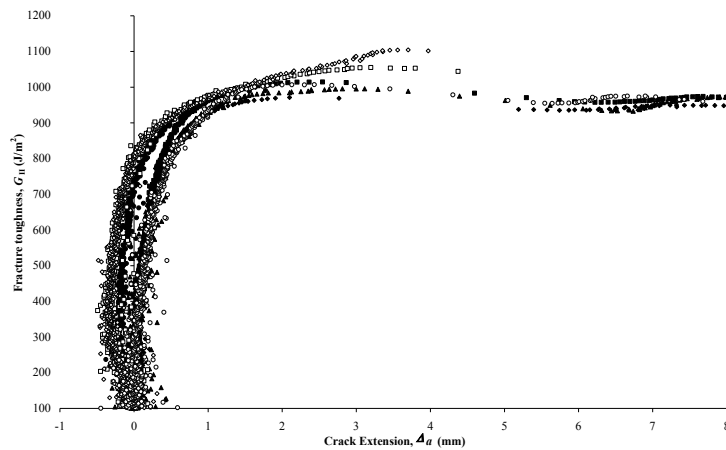
En las figuras 3 y 4 se pueden apreciar los resultados de los ensayos para probetas modificadas con nanotubos de carbono sin funcionalizar y funcionalizados, respectivamente.



**Fig. 3. Probeta modificada con MWCNTs sin funcionalizar.**

Se observa como en el caso de nanotubos sin funcionalizar los valores son similares a los de referencia, debido a la falta de adhesión entre los nanotubos y la matriz del composite. La mejora de las propiedades mecánicas requiere una correcta transmisión de las tensiones desde la matriz a los refuerzos, que en el caso de nanotubos sin radicales libres es muy pequeña.

Sin embargo en el caso de los nanotubos funcionalizados tanto el valor de la  $G_{II}$  de iniciación como la de propagación son superiores a los de referencia.



**Fig. 4. Probeta modificada con MWCNTs funcionarizados.**

Se observa que para el material de referencia la  $G_{II}$  de iniciación es  $674 \text{ J/m}^2$  mientras que la de la muestra modificada con CNTs funcionalizados es  $824 \text{ J/m}^2$ , lo que

representa un aumento del 22%. Con respecto a  $G_{II}$  de propagación de grieta el material de referencia tiene un valor de  $906 \text{ J/m}^2$  y el modificado de  $1034 \text{ J/m}^2$ , consiguiéndose un aumento del 14%. La funcionalización permite a los nanotubos dispersarse mejor en el disolvente. Además gracias a los radicales libres existe también una mayor interacción con la matriz, aumentando la adhesión y por tanto la transmisión de tensiones entre un material y otro.

### 3. CONCLUSIONES

Se ha estudiado la influencia de la modificación mediante nanotubos en la fractura interlaminar de un composite de epoxi/fibra de carbono. Para ello se han utilizado el ensayo ENF y el método BTBR para la obtención de la R-curva.

Las probetas modificadas con CNTs sin funcionalizar no muestran cambios apreciables en las propiedades estudiadas, debido a la ineficiente dispersión y falta de interacción con la matriz epoxi. Sin embargo, la inclusión de nanotubos funcionalizados en la intercara central del laminado ha permitido un aumento de un 22% en la  $G_{II}$  de inicio de la propagación de grieta y un aumento de un 14% en la resistencia a la propagación de la grieta. Esto es debido a una mejor dispersión en comparación con las muestra modificada con CNTs sin funcionalizar y a que la mayor adhesión intermolecular entre la matriz y las partículas mejora la transferencia de tensiones.

### AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer a la Diputación de Guipúzcoa por su financiación del proyecto de investigación “Influencia de las modificaciones a nivel nano sobre las propiedades mecánicas de materiales compuestos”.

### REFERENCIAS

- ARRESE, A., CARBAJAL, N., VARGAS, G. Y MUJICA, F. (2009). *Eng. Fract. Mech.*, **77**, 51.
- FERNANDEZ D'ARLAS, B., GOYANES, S., RUBIOLO, G.H., MONDRAGON, I., CORCUERA, M.A. Y ECEIZA, A. (2009) *J. Nanosci. Nanotech.*, **9**, 6064.
- GOJNY, F.H., NASTALCZYK, J., ROSLANIEC, Z., SCHULTE, K. (2003). *Chem. Phys. Lett.*, **370**, 820.
- GOJNY, F.H., SCHULTE, K. (2004). *Compos. Sci. Tech.*, **64**, 2303.
- GOYANES, S., RUBIOLO, G.R., SALAZAR, A., JIMENO, A., CORCUERA, M.A. Y MONDRAGON, I. (2007). *Diam. Relat. Mat.*, **16**, 412.
- MUJICA, F. (2007). *Polym. Test.*, **26**, 869.
- MYLVAGANAM, K. Y ZHANG, L.C. (2007). *Rec. Patents on Nanotech.*, **1**, 59.

## **Ultrasound inspections on glass fiber/phenolic resin and on carbon fiber/epoxy resin composites during flexural fatigue**

**V.G. García, J. Sala, L. Crispí,**

CTM, Technological Centre, Av. Bases de Manresa 1, 08242 Manresa, Spain.

**J.M. Cabrera,**

Department of Materials Science and Metallurgical Engineering, Universitat Politècnica de Catalunya, ETSEIB, Avda. Diagonal 647, 08028 Barcelona, Spain.

**A. Istúriz, A. Sàez, M. Millán,**

Mapro Sistemas de Ensayo S.A., La Coma, 29A - Pol. Ind. Pla de Sta. Anna E08272 Sant Fruitós de Bages, Barcelona – Spain.

**C. Comes,**

Composites ate, S.L. C/Garraf, 22. 08830 St Boi de Llobregat, Barcelona, Spain.

**D. Trias**

Advanced Materials and Analysis for Structural Design, Polytechnic School, University of Girona, Campus Montilivi s/n, 17071 Girona, Spain.

### **ABSTRACT**

The fatigue behavior under flexion of two fiber-reinforced polymer composites was monitored by means of ultrasound inspections, and specific analysis software was developed to create optional images to the conventional C-scan images. Four-point bending fatigue tests were performed on rectangular bars of a particular sequence of carbon fiber reinforced epoxy and bars of plain weave glass fiber reinforced phenolic resin. The tests were performed until 20,000 cycles, but were stopped every 2,000 cycles to be inspected. Each A-scan signal was analyzed by one of either eight different algorithms, which allow producing eight optional images that help understand the increase of damage. This study showed that signal analysis can be successfully used to monitor the surface damage on a carbon fiber/resin composite during flexural fatigue. The part of the study with the glass fiber/resin composite allowed observing a partial Wöhler curve, and the increase of different types of damage.

### **1. INTRODUCTION**

Complete ultrasound inspections in Carbon Fiber Reinforced Polymers (CFRP) or in Glass Fiber Reinforced Polymers (GFRP) require careful analyses of several composed images (C-scan, B-scan, A-scan, etc.) to assure the integrity of a component. This study set out to improve damage detection, by creating alternative scan images that can summarize internal and superficial damage in one single image, and thereby reducing inspection analysis time. Flexural fatigue damage was generated using the procedure performed by Mouritz et al. (2000), but with two other composites, and this time with the aid of an encoded ultrasound scan.

## 2. EXPERIMENTAL PROCEDURE

Two different composite materials were subjected to four-point bending fatigue tests. Specimens were rectangular bars of carbon fiber reinforced epoxy, and bars of phenolic resin reinforced with plain weave glass fiber. The specimens were inspected using immersion ultrasound every 2,000 cycles, until reaching 20,000 cycles. The water bath and scanner were designed and built by Mapro using a Socomate USPC3100LA ultrasound acquisition card. C-scan images were produced in addition to eight other composed scan images, which resulted after applying different algorithms to each pulse-echo A-scan signal. The software application to process the pulse-echo signals and data visualization was developed also by Mapro using the LabView platform from National Instruments.

The pre-impregnated fiber used to build the CFRP was Hexcel 8552/32%/134/IM7(12K), where 32% refers to the amount of 8552 resin, 134 is the approximate ply thickness in  $\mu\text{m}$ , and 12,000 is the amount of IM7 carbon fibers per tow. The laminated CFRP specimens were design by Mapro and CTM, and built by the INTA Materials and Structures Department. The three CFRP thicknesses tested are assumed to produce comparable results, because the selected stacking sequences have approximately the same orientation distributions, as Table 1 explains. The GFRP was Isovid G-3, which was supplied by Composites Ate, and consisted of plain weave 200g/m<sup>2</sup> fiber glass with a modified phenolic resin that enhances its flame retardant characteristics. Layers were 0.10-0.11mm thick, and were stacked to match 0° and 90°.

Specimen	Stacking sequence	% 90°	% 0°	% 45°	% -45°
CFRP-P011	$[(0/\pm 45/0_2/\pm 45/0_2/90) / (0_2/\pm 45/0_2/\pm 45/0_2/\overline{90})_{12}]_S$	8.8	54.4	18.4	18.4
CFRP-P021	$[(0/90) / (0_2/\pm 45/0_2/\pm 45/0_2/\overline{90})_9]_S$	9.5	54.7	17.9	17.9
CFRP-P041	$[(0/90/0/\pm 45/0_2/90) / (0_2/\pm 45/0_2/\pm 45/0_2/\overline{90})_2]_S$	11.9	54.2	16.9	16.9

**Table 1. Stacking sequences and percentages of layers oriented 90°, 0° or  $\pm 45^\circ$ .**

The tests followed the guidelines of ASTM standard D6272 for flexural properties of plastics by four-point bending. Table 2 shows the dimensions of the CFRP and GFRP bars along with the spans used during testing. Two deviations from the recommendations of standard D6272 did occur; one was that the width of the specimens was larger than 25mm and secondly that the support and load spans of CFRP specimens, and specimens GFRP-P011, did not follow the span-to-thickness ratio of 32 to 1. The width of 40mm was selected to allow enough volume of material to be inspected in a water bath by a pulse-echo 1MHz ( $\varnothing 13\text{mm}$  crystal) ultrasonic probe. The gain was set at 15dB for all inspections, except for specimens CFRP-P041, where a 5MHz ( $\varnothing 10\text{mm}$  crystal) probe at 5dB was used. The signal output voltage remained at 240V. The span-to-thickness did not conform exactly to standard D6272, because the cured CFRP specimens were thinner than expected and the tool used to align and separate the loading support noses had already been built. The alignment fixture tool, which was recommended by the standard, helped assure all 4 points were at the same relative position every time fatigue cycles had to be renewed. Throughout manufacture



and testing the specimens were designated not only using the name that appears in Tables 1 and 2, but also using their nominal dimensions, and a number to distinguish them, for example: CFRP-P041-40-307-8\_2/2.

The fatigue tests were performed using a 250kN MTS 322 Test Frame at a frequency of 0.8Hz. A specimen of each type of material was tested to determine the maximum strength,  $\sigma_0$ . Test loads were calculated to produce a normalized fatigue stress in the range 0.2 to 0.9 for GFRP specimens and in the range 0.36 to 0.60 for CFRP. Normalized fatigue stress is defined as the maximum flexural fatigue stress in the outer layers of the laminate,  $\sigma_{max}$ , divided by the maximum flexural strength of the outer layers of the composite,  $\sigma_0$ . In the course of testing, some normalized fatigue stresses were varied, but these inconsistencies did not affect the useful information drawn from the experimental results. The minimum to maximum fatigue stress ratio R was of 0.1.

Specimen	Number of Specimens	Length (mm)	Width, $W$ (mm)	Thickness, $h$ (mm)	Support span, $S$ (mm)	Load span, $L$ (mm)
CFRP-P011	2	1440	40.2-40.3	36.5-36.6	1216	608
CFRP-P021	2	1040	40.0	26.0-26.1	864	432
CFRP-P041	2	307	40.1	7.9	256	128
GFRP-P011	3	1000	40.0-40.4	38.0-38.3	864	432
GFRP-P021	3	1000	40.0-40.2	27.0-27.8	864	432
GFRP-P031	6	710	40.0-40.1	16.1-16.3	512	256
GFRP-P041	2	307	40.1	8.1	256	128

**Table 2. Specimen dimensions, and spans used for support and load.**

### 3. RESULTS

Stress at the outer layers,  $\sigma$ , was calculated using the load,  $F$ , and conditions described in Table 2, such that  $\sigma = (3FL)/(4Wh^2)$ . The maximum flexural strength,  $\sigma_0$ , for specimen CFRP-P041-40-307-8\_1/2 was 1135MPa and for GFRP-P031-40-710-16\_1/6 was 391MPa. Plots in Figs. 1 and 2 show the fatigue stresses during the course of tests. None of the CFRP specimens broke, but C-scan images did show superficial damage at the point in contact with the loading noses. Figure 2 shows that several GFRP specimens broke, which has allowed creating a partial  $\sigma_{max}$  versus cycles to failure plot. The partial Wöhler plot shown in Fig. 3 contributes to characterize this type of glass fiber/phenolic resin composite when subjected to flexural fatigue. Despite that tests here only went up to 20,000 cycles; the partial Wöhler plot shows that when flexural fatigue is considered the Isovid G-3 should be stressed at values below 235MPa. At the latter value, specimen GFRP-P031-40-710-16\_4/6 fractured after withstanding 13,344 cycles (see Fig. 4).

Some spots were present in the C-scan before testing and remained unchanged after several inspections. Damage evolution was observed when comparing C-scan images prior to failure. The scanned area included all four points of contact plus ~15mm on each side, as the white lines in Fig. 4 indicate. The triangle, in Fig. 4, points to the main fracture, which in that case was close to one of the upper points of contact. Figure 5a shows a typical A-scan when a low frequency transducer needs to be used, which consists of larger multi-peak interface (I) echo and a smaller multi-peak back-wall (B)

echo. The latter A-scan corresponds to an inspection after 10,000 cycles. If these echoes are cut from the signal, then the resultant C-scan image can be seen in Fig. 5b, which shows some contrast spots. With the aim to observe the most types of damage in one single image, different alternative algorithms were applied to each A-scan to create additional scan images, which will be called j-scans.

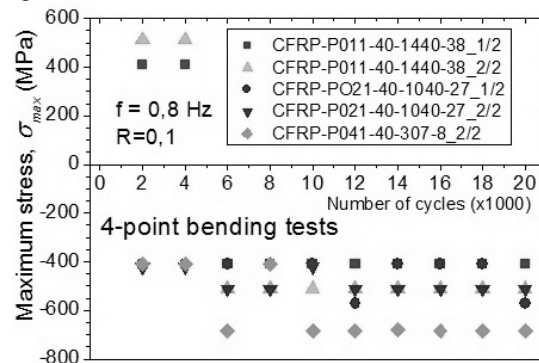


Fig. 1. Fatigue stresses every 2,000 cycles for the CFRP specimens.

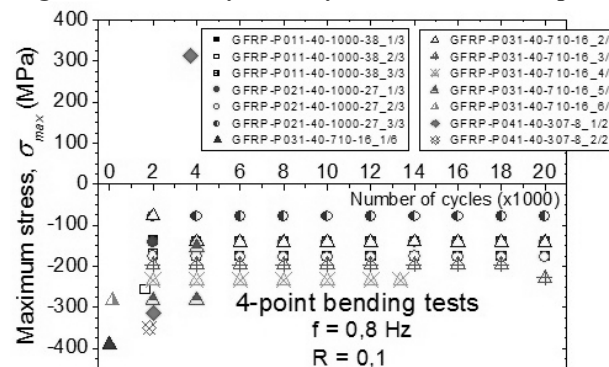


Fig. 2. Fatigue stresses every 2,000 cycles for the GFRP specimens.

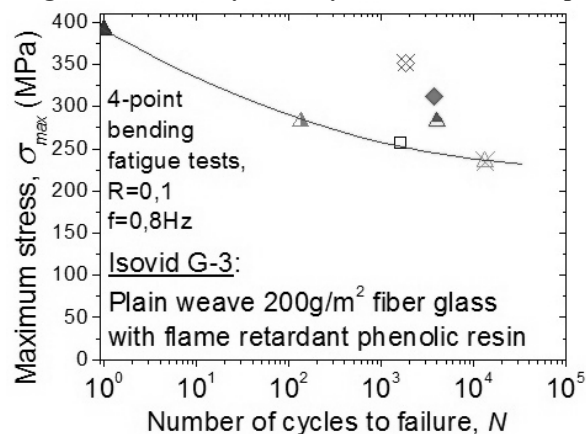


Fig. 3. Fatigue stress versus cycles to failure of the glass fiber/phenolic resin.

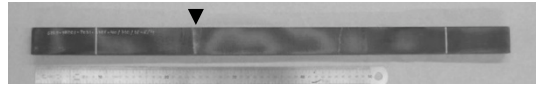


Fig. 4. Ultrasound inspections were performed only between the white lines.

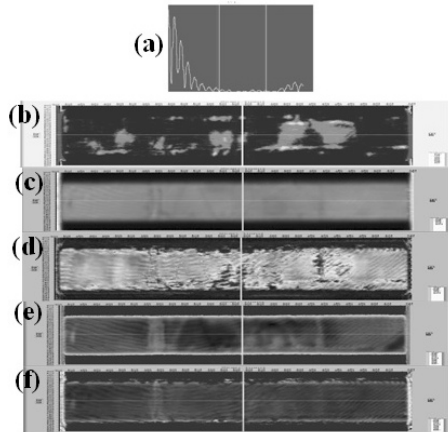


Fig. 5. In (a) an A-scan at  $N=10,000$  is shown; in (b) a C-scan minus I & B echoes, in (c) an I-scan with I & B echoes, in (d) an I-scan minus I & B echoes, in (e) an I-scan with I & B echoes minus mean, and in (f) an I-scan minus I & B echoes minus mean.

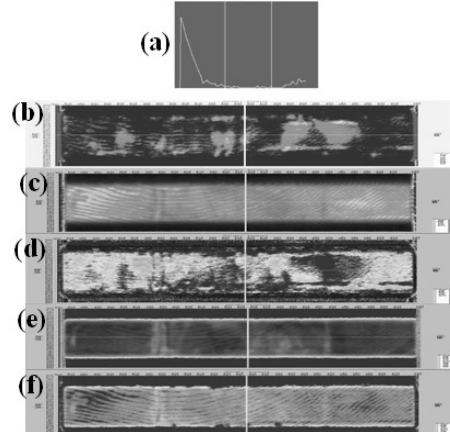


Fig. 6. In (a) a filtered A-scan at  $N=10,000$  is shown; in (b) a filtered C-scan minus I & B echoes, in (c) a filtered I-scan with I & B echoes, in (d) a filtered I-scan minus I & B echoes, in (e) a filtered I-scan with I & B echoes minus mean, and in (f) a filtered I-scan minus I & B echoes minus mean.

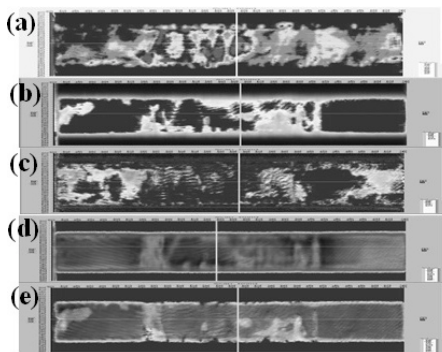


Fig. 7. Various scan images at  $N=12,000$  are shown: in (a) a C-scan minus I & B echoes, in (b) an I-scan with I & B echoes, in (c) an I-scan minus I & B echoes, in (d) an I-scan with I & B echoes minus mean, and in (e) an I-scan minus I & B echoes minus mean.

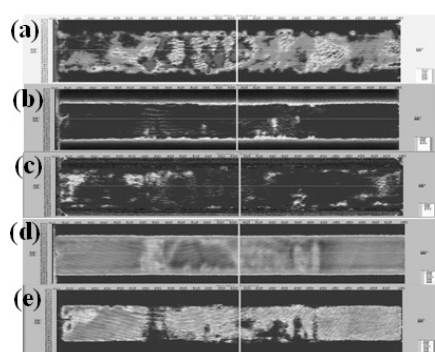
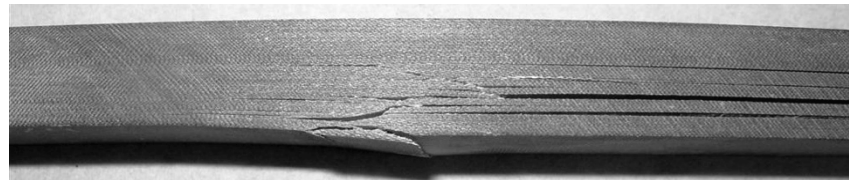


Fig. 8. Various filtered scan images at  $N=12,000$  are shown: in (a) a filtered C-scan minus I & B echoes, in (b) a filtered I-scan with I & B echoes, in (c) a filtered I-scan minus I & B echoes, in (d) a filtered I-scan with I & B echoes minus mean, and in (e) a filtered I-scan minus I & B echoes minus mean.



**Fig. 9. Fracture of specimen GFRP- P031- 40-710-16\_4/6 after 13,344 cycles.**

Figure 5c shows the result of calculating the area under the A-scan signal (intensity versus depth) for every (x, y) coordinate. Figure 5d shows the integral of the A-scan signal of every (x, y) minus the area of the I and B echoes. Likewise Figs. 5e and f show the J-scan with the I & B echoes, and the J-scan without the I & B echoes. The J-scans show contrast spots that coincide with damage caused by the upper points of contact.

In an attempt to improve the scan images, the A-scan signal was filtered by applying a Fast Fourier Transform, and then a low-pass filter was applied by cutting the values that correspond to the frequency of the transducer (1MHz), and amplifying the rest of frequencies. A filtered A-scan is shown in Fig. 6a. Figures 6b to f show the counterpart scan images already described in Figs 5b to f for  $N=10,000$ , but filtered. No great differences were observed after filtering the signals with the exception of the filtered J-scan minus I & B echoes. The evolution of damage can be observed when comparing the previous images with the C-scan and J-scan images after  $N=12,000$  shown in Fig. 7. The filtered scan images after  $N=12,000$ , shown in Fig. 8, only produced different patterns in the filtered J-scan with I & B echoes and, in the filtered J-scan minus I & B echoes. The main fractured region indicated with a triangle in Fig. 4 is shown in detail in Fig. 9, and coincides with one of the contrast spots of the scan images.

#### 4. CONCLUSIONS

The additional information (newer spots) provided by the J-scans still require further corroboration with the actual internal damage. However, these algorithms allow revealing both superficial and internal damage in one single scan, and ultimately may improve damage detection of composite materials. The fatigue behaviour of a glass fiber/phenolic resin composite was characterized by means of a partial Wöhler plot. CFRP specimens only showed superficial damage after the fatigue tests of this study.

#### ACKNOWLEDGEMENTS

The authors would like to thank the Spanish Ministry of Industry, Tourism and Commerce, as well as the Catalan ACCIÓ for the funds provided. The authors wish to thank J.M. Pintado and C. Moravec of INTA for accepting to collaborate during the manufacture of CFRP laminates. R. Hervas, I. Herrero, E. Planas, and S. González also need to be thanked for collaborating during the fatigue tests.

#### REFERENCES

MOURITZ, A.P., TOWNSEND, C., SHAH KHAN, M.Z., (2000). Non-destructive detection of fatigue damage in thick composites by pulse-echo ultrasonics. *Composites Science and Technology*, 60, pp. 23-32.

## Nuevas aproximaciones para los ensayos de tracción y flexión de laminados multidireccionales

F. Mujika

Grupo Materiales+Tecnologías, Departamento de Ingeniería Mecánica, Escuela Politécnica de San Sebastián, Universidad del País Vasco/Euskal Herriko Unibertsitatea (UPV/EHU), España.

### RESUMEN

Se analiza el caso de laminados multidireccionales sometidos a flexión de tres puntos y a tracción. Para ello, se obtiene la energía complementaria de deformación en función de las fuerzas y momentos por unidad de longitud, incluyendo los efectos higrotérmicos y el cortante transversal. En flexión, se supone que la probeta está apoyada en 4 puntos, siendo el problema hiperestático de orden 1. En el caso en que la probeta se despegue de dos puntos diagonalmente opuestos el problema es isostático. En tracción, suponiendo que los dos amarres son empotramientos, uno de los cuales puede desplazarse axialmente, el problema es en general hiperestático de orden 5. Las incógnitas hiperestáticas se calculan en ambos casos mediante la aplicación del segundo teorema de Engesser.

### 1. INTRODUCCIÓN

El campo de desplazamientos de un laminado composite constituido por dos láminas orientadas a  $\theta$  y  $-\theta$  sometidas a un momento flector uniforme fue calculado por Reissner y Stavsky (1961). Esta solución fue utilizada por Whitney y Dakusys (1970) para obtener el campo de desplazamientos de un composite unidireccional oblicuo sometido a un momento flector uniforme. Estos autores discutieron el problema inherente del acoplamiento flexión-torsión en un ensayo de flexión oblicua, debido al interés de los ensayos de flexión como medio de caracterización de composites unidireccionales oblicuos. Este interés era debido a los problemas en los ensayos de tracción oblicua, debido al acoplamiento normal-cortadura, discutido por Pagano y Halpin (1968).

El autor de este trabajo ha participado en distintos trabajos relacionados con la tracción y la flexión oblicua de laminados unidireccionales, utilizando para ello el segundo teorema de Castigliano. En un laminado multidireccional existen deformaciones y tensiones de origen higrotérmico a temperatura ambiente. En consecuencia, la energía de deformación y la energía complementaria de deformación no son iguales asumiendo un comportamiento elástico lineal, por lo que es necesario utilizar los teoremas de Engesser o teoremas de Castigliano generalizados. El objetivo es ampliar el análisis realizado en laminados unidireccionales al caso de laminados multidireccionales, con el

fin de disponer de una aproximación analítica para interpretar los ensayos de tracción y flexión de laminados multidireccionales de configuración general.

## 2. ENERGÍA DE DEFORMACIÓN, ENERGÍA COMPLEMENTARIA DE DEFORMACIÓN Y TEOREMAS DE ENGESSER

La energía complementaria de deformación por unidad de volumen viene dada por:

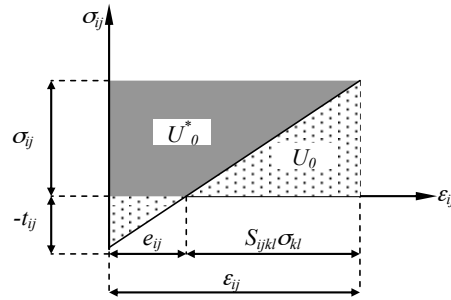
$$U_0^* = \frac{1}{2}(\varepsilon_{ij} + e_{ij})\sigma_{ij} \quad (1)$$

Donde  $e_{ij}$  son las deformaciones iniciales. Por otra parte, la energía de deformación viene dada por:

$$U_0 = \frac{1}{2}(\sigma_{ij} - t_{ij})\varepsilon_{ij} \quad (2)$$

Puede demostrarse que el valor dado en (2) es equivalente al área de la Figura 1, dada por:

$$U_0 = \frac{1}{2}\sigma_{ij}(\varepsilon_{ij} - e_{ij}) - \frac{1}{2}t_{ij}e_{ij} \quad (3)$$



**Fig. 1. Energía de deformación y energía complementaria de deformación.**

Por otra parte, según el primer teorema de Engesser o segundo teorema de Castigliano generalizado:

$$\frac{\partial U^*}{\partial P_k} = U_{,P_k}^* = \delta_k \quad (4)$$

Donde  $P_k$  es una fuerza generalizada aplicada en el punto  $k$  y  $\delta_k$  es el desplazamiento generalizado en el punto  $k$  en la dirección de  $P_k$ . El concepto de fuerza generalizada incluye fuerzas y momentos y el concepto de desplazamiento generalizado incluye desplazamientos y rotaciones.

Por otra parte, si  $X$  es una fuerza redundante, su desplazamiento asociado es nulo. En este caso, el segundo teorema de Engesser o la forma generalizada del teorema de Castigliano del trabajo mínimo establece:

$$\frac{\partial U^*}{\partial X} = U_{,X}^* = 0 \quad (5)$$

### 3. APLICACIÓN DE LOS TEOREMAS DE ENGESSER A LAMINADOS MULTIDIRECCIONALES

#### 3.1 Tensiones en el plano del laminado

Según (1) la energía complementaria de deformación por unidad de superficie de laminado debida a las tensiones en la plano viene dada por:

$$U_1^{*(NM;HT)} = \int_{L_z} U_0^* dz = \frac{1}{2} \int_{L_z} [(\varepsilon_x + e_x)\sigma_x + (\varepsilon_y + e_y)\sigma_y + (\gamma_s + e_s)\tau_s] dz \quad (6)$$

Donde el superíndice (NM;HT) indica la energía complementaria relacionada con el comportamiento en membrana (N), placa (M) y con los efectos higrotérmicos (HT), respectivamente.  $L_z$  indica la longitud en la dirección del espesor. Teniendo en cuenta la Teoría de Placas Laminadas (TPL), (6) puede escribirse en forma matricial como:

$$2U_1^{*(NM;HT)} = \int_{L_z} \{\varepsilon^0\}^t \{\sigma\} dz + \int_{L_z} \{\kappa\}^t \{\sigma\} z dz + \int_{L_z} \{e\}^t \{\sigma\} dz \quad (7)$$

Por una parte, en (7)  $\{\varepsilon^0\}^t$  y  $\{\kappa\}^t$  no dependen de  $z$ , ya que representan las deformaciones y curvaturas del plano medio del laminado, respectivamente. Por otra parte las deformaciones higrotérmicas varían de lámina a lámina. De acuerdo a la definición de fuerzas y momentos resultantes, (7) puede expresarse de la siguiente forma:

$$2U_1^{*(NM;HT)} = \{\bar{N}\}^t [a] \{\bar{N}\} + 2\{\bar{N}\}^t [b] \{\bar{M}\} + \{\bar{M}\}^t [d] \{\bar{M}\} - B \quad (8)$$

$$\text{Donde } B = \sum_{k=1}^n \{e\}_k^t [Q]_k \{e\}_k (z_k - z_{k-1})$$

La energía complementaria debida a tensiones en el plano viene dada por:

$$U^{*(NM;HT)} = \frac{1}{2} \int_{L_x} \int_{L_y} \left( \{\bar{N}\}^t [a] \{\bar{N}\} + 2\{\bar{N}\}^t [b] \{\bar{M}\} + \{\bar{M}\}^t [d] \{\bar{M}\} \right) dx dy - B L_x L_y \quad (9)$$

Donde  $L_x$  y  $L_y$  indican longitudes según  $x$  e  $y$ , respectivamente. Derivando respecto a  $P_k$  y teniendo en cuenta que las fuerzas y momentos higrotérmicos no dependen de las fuerzas aplicadas, resulta:

$$U_{,P_k}^{*(NM,HT)} = \int_{L_x} \int_{L_y} \left( \{N\}_{,P_k}^t [a] \{\bar{N}\} + \{N\}_{,P_k}^t [b] \{\bar{M}\} + \{M\}_{,P_k}^t [c] \{\bar{N}\} + \{M\}_{,P_k}^t [d] \{\bar{M}\} \right) dx dy \quad (10)$$

Según (10), conociendo las fuerzas y momentos que actúan sobre el laminado y sus derivadas, es posible aplicar los teoremas de Engesser.

### 3.2 Tensiones fuera del plano del laminado

Dado que la relación tensión-deformación en el plano y fuera del plano están desacopladas, la energía complementaria de deformación se puede obtener independientemente. Además, el comportamiento fuera del plano no está afectado por los efectos higrotérmicos por lo que la energía de deformación y la complementaria son iguales en este caso. La energía complementaria por unidad de superficie debida a las fuerzas cortantes  $V$  viene dada por:

$$U_1^{*V} = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^N \int_{z_{k-1}}^{z_k} \langle \tau_q \quad \tau_r \rangle_k \begin{bmatrix} S_{qq} & S_{qr} \\ S_{qr} & S_{rr} \end{bmatrix}_k \begin{bmatrix} \tau_q \\ \tau_r \end{bmatrix}_k dz \quad (11)$$

donde  $q$  corresponde a  $yz$  y  $r$  corresponde a  $zx$ , según la nomenclatura de Daniel e Ishai y  $S_{ij}$  son los coeficientes de flexibilidad de la lámina  $k$ . Integrando en la superficie del laminado se obtiene la energía complementaria debida al cortante fuera del plano. Las tensiones  $\tau_q$  y  $\tau_r$  se obtienen mediante la aplicación de las ecuaciones de equilibrio, que teniendo en cuenta la TPL se pueden escribir como:

$$\begin{aligned} \tau_{r,z}^k &= -\left\{ \mathcal{Q}_x^k \right\}^t \left( \left\{ \epsilon^0 \right\} + z \left\{ \kappa \right\} \right)_{,x} - \left\{ \mathcal{Q}_s^k \right\}^t \left( \left\{ \epsilon^0 \right\} + z \left\{ \kappa \right\} \right)_{,y} \\ \tau_{q,z}^k &= -\left\{ \mathcal{Q}_s^k \right\}^t \left( \left\{ \epsilon^0 \right\} + z \left\{ \kappa \right\} \right)_{,x} - \left\{ \mathcal{Q}_y^k \right\}^t \left( \left\{ \epsilon^0 \right\} + z \left\{ \kappa \right\} \right)_{,y} \end{aligned} \quad (12)$$

donde  $\left\{ \mathcal{Q}_i^k \right\}^t = \left\{ \mathcal{Q}_{ix}^k \quad \mathcal{Q}_{iy}^k \quad \mathcal{Q}_{is}^k \right\}$ . Integrando (12) se obtienen las tensiones de cortadura y aplicando las condiciones de contorno, las constantes de integración. A continuación se demostrará que en el caso de tracción las tensiones fuera del plano son nulas, si no se tienen en cuenta los efectos de borde. En el caso de flexión, la derivada de la energía complementaria queda:

$$U_{,P_k}^{*V} = \int_{L_x} \int_{L_y} \langle V \rangle_{,P_k}^t [K] \langle V \rangle dx dy \quad (13)$$

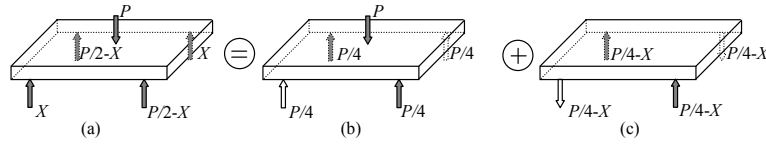
donde la matriz  $\langle V \rangle$  contiene las fuerzas cortantes y la matriz  $[K]$  contiene coeficientes de flexibilidad equivalentes.

## 4. FUERZAS, MOMENTOS Y SUS DERIVADAS

### 4.1 Flexión

La configuración estudiada se muestra en la Figura 2. Se supone la probeta apoyada en cuatro puntos y la configuración se descompone en una simétrica y una antisimétrica, relacionadas con el comportamiento en flexión y torsión, respectivamente.





**Fig. 2. Configuración del ensayo de flexión (a) y descomposición en parte simétrica (b) y antisimétrica (c).**

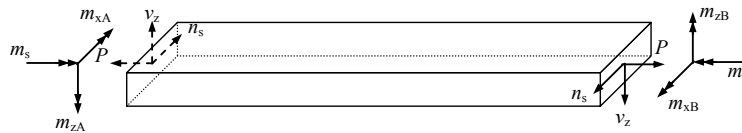
Las fuerzas y momentos vienen dados por:

$$\begin{aligned}
 M_x &= \frac{P}{2b}x & V_r &= \frac{P}{2b} & 0 < x < L_1 & & 0 < y < b \\
 M_y &= \frac{P}{2L'}y & V_r &= \frac{P}{2L'} & L_1 - L'_1 < x < L_1 + L'_1 & & 0 < y < b_1 \\
 M_s &= \frac{P}{8} - \frac{X}{2} & & & 0 < x < L & & 0 < y < b
 \end{aligned} \quad (14)$$

Para hallar la incógnita hiperestática, la única derivada no nula es:  $\frac{\partial M_s}{\partial X} = -\frac{1}{2}$ . Por lo tanto, el cortante transversal no influye en la incógnita hiperestática.

#### 4.2 Tracción

La Fig. 3 muestra las reacciones independientes que aparecen en el ensayo de tracción, donde las fuerzas y momentos extremos en minúscula corresponden a toda la sección.



**Fig. 3. Configuración del ensayo de tracción y reacciones extremas**

Se pueden realizar las siguientes simplificaciones, relacionadas con el acoplamiento normal-cortadura y la simetría: Siendo  $n_s$  uniforme a lo largo de la longitud, se cumple  $m_{zA} = -m_{zB}$ . Por otra parte, se cumple que  $m_{xA} = m_{xB}$ , por lo que la pendiente es nula y debe ser  $v_z = 0$ . El problema pasa entonces a tener orden de hiperestaticidad 3 y las incógnitas hiperestáticas se definen como:

$$Y_1 = m_{zA} = -m_{zB} \quad Y_2 = m_{xA} = m_{xB} \quad Y_3 = m_s \quad (15)$$

Del equilibrio de momentos respecto a  $z$  se obtiene:  $n_s = -\frac{2Y_1}{L}$

Debido al momento flector  $m_z$ , las tensiones normales varían tanto en el espesor como en el ancho. Se supone por tanto una variación lineal en el ancho de la fuerza  $N_x$ , que genera una variación parabólica de  $N_s$ , de acuerdo a las ecuaciones de equilibrio. Por otra parte, se supone que los momentos  $M_x$  y  $M_s$  están uniformemente distribuidos en el ancho. En consecuencia, a una distancia  $x$  de la sección A, las fuerzas y momentos nulos por unidad de longitud son:

$$\begin{aligned}
 N_x &= \frac{P}{b} + \frac{12}{b^3} Y_1 \left( 1 - 2 \frac{x}{L} \right) y & N_s &= \frac{12}{Lb^3} Y_1 (y^2 - b_1^2) \\
 M_x &= \frac{Y_2}{b} & M_x &= \frac{Y_3}{b}
 \end{aligned} \tag{16}$$

Las derivadas no nulas respecto a las incógnitas hiperestáticas son:

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial N_x}{\partial Y_1} &= \frac{12}{b^3} \left( 1 - 2 \frac{x}{L} \right) y & \frac{\partial N_s}{\partial Y_1} &= \frac{12}{Lb^3} (y^2 - b_1^2) \\
 \frac{\partial M_x}{\partial Y_2} &= \frac{1}{b} & \frac{\partial M_x}{\partial Y_3} &= \frac{1}{b}
 \end{aligned} \tag{17}$$

## 5. TENSIONES Y DESPLAZAMIENTOS

Aplicando el segundo teorema de Engesser dado en (5) con la derivada dada en (10), se pueden obtener las incógnitas hiperestáticas en los casos de flexión y de tracción, tras lo cual se pueden determinar los campos de tensiones de acuerdo a la TPL.

Para obtener el campo de desplazamientos, se aplican cargas unitarias en las configuraciones isostáticas equivalentes para obtener las derivadas de las fuerzas y de los momentos.

## 6. CONCLUSIONES

Las fuerzas y momentos redundantes que aparecen en los ensayos de flexión y de tracción de laminados multidireccionales pueden determinarse mediante la aplicación del segundo teorema de Engesser. De esta forma, se pueden determinar los campos de tensiones en configuraciones multidireccionales de laminado, sin tener en cuenta los efectos de borde. Se pueden obtener también los desplazamientos, aplicando el primer teorema de Engesser y el método de la carga unitaria para la obtención de derivadas.

## AGRADECIMIENTOS

Este trabajo está financiado por el programa SAIOTEK del Gobierno Vasco en su convocatoria de 2009.

## REFERENCIAS

- REISSNER, E. Y STAVSKY, Y. (1961). Bending and Stretching of Certain Types of Heterogeneous Aeolotropic Elastic Plates. *Journal of App. Mech.*, 28, pp.402-408.
- WHITNEY, J. M. Y DAUKSYS, R. J. (1970). Flexure Experiments on Off-Axis Composites. *Journal of Composite Materials*, 4, pp. 135-137.
- PAGANO, N. J. Y HALPIN, J. C. (1968). Influence of End Constraint in the Testing of Anisotropic Bodies. *Journal of Composite Materials*, 2, pp. 19-31.

## Determinación de $K_{Ic}$ en compuestos de fibra corta a 1 m/s

**A.B. Martínez, D. Arencón, E. Franco-Urquiza, M. Antunes, V. Realinho**

Centre Català del Plàstic. Departament de Ciència dels Materials i Enginyeria  
Metal·lúrgica. Universitat Politècnica de Catalunya, España

### RESUMEN

Se han llevado a cabo ensayos de impacto instrumentado a 1m/s sobre probetas prismáticas de poliamida 6,6 reforzada con fibra corta de vidrio obtenidas mediante distintas técnicas de procesado, con distinta orientación de las fibras y diversas metodologías de agudización de la entalla. Se ha observado la aleatoriedad en la presencia del fenómeno de “pop-in” en los registros  $F(t)$  experimentales, no observándose ninguna influencia de las variables de estudio. Asimismo se propone un criterio para la determinación del valor de fuerza en el inicio de propagación de la grieta, en aquellos registros  $F(t)$  en los que aparece el fenómeno de “pop-in”.

### 1. INTRODUCCIÓN

La norma ISO 13586/2000 (1) permite la determinación de la tenacidad a la fractura de polímeros que siguen la Mecánica de la Fractura Elástico-Lineal (LEFM). Esta norma se completó con la ISO 17681/2002 para la determinación a moderadas velocidades de deformación de hasta 1 m/s. Sin embargo no existe ningún protocolo para la determinación de la tenacidad a fractura de materiales plásticos reforzados con fibra corta a pesar de su gran interés industrial. El Comité Técnico 4 (TC4) de la Sociedad Europea de Integridad Estructural (ESIS) decidió estudiar la posible propuesta de una norma con el fin de poder estudiar el comportamiento a la fractura de plásticos reforzados con fibra corta.

Estos polímeros reforzados con fibra corta, normalmente inyectados, son generalmente anisotrópicos, en los que la orientación de las fibras juega un papel decisivo sobre los valores de sus propiedades mecánicas y a fractura. En este trabajo, con el objetivo de estudiar la influencia de la orientación de las fibras, se prepararon dos tipos de materiales, uno con las fibras orientadas unidireccionalmente y el otro con la orientación de las fibras resultante de un proceso de moldeo por inyección.

### 2. MATERIALES

Se utilizó poliamida 6,6 como matriz termoplástica y un 30% en peso de fibra de vidrio como refuerzo. Este material fue procesado por dos distintas vías: extrusión y moldeo por inyección.

Por un lado se extruyeron delgados cilindros macizos en los que las fibras quedaron orientadas unidireccionalmente, paralelas al flujo de extrusión. Estos cilindros macizos se colocaron alineados en la misma dirección y mediante compresión en caliente se

moldearon placas de  $170 \times 189 \text{ mm}^2$ , con un espesor nominal de 5 mm. De la placa se mecanizaron 15 probetas prismáticas ( $57.2 \times 13 \times 5 \text{ mm}^3$ ); 5 probetas se cortaron a una dirección de  $0^\circ$  respecto a la dirección de los cilindros extraídos, otras 5 probetas se mecanizaron a  $45^\circ$  de la misma dirección y finalmente las últimas 5 probetas a  $90^\circ$ . Estas probetas se identificaron como A0, A45 y A90 respectivamente.

Por otro lado se inyectaron placas de  $150 \times 150 \times 5 \text{ mm}^3$ , en las que el punto de inyección estaba ubicado en el punto medio de uno de los lados de la placa. De cada placa se mecanizaron 8 probetas prismáticas con las mismas dimensiones que las probetas mecanizadas a partir de las placas moldeadas por compresión. Se mecanizaron 4 probetas perpendicularmente a la dirección de llenado del molde y las 4 restantes en dirección paralela a la de llenado del molde. Estas probetas se identificaron como B0 y B90 respectivamente.

Tanto las placas obtenidas por moldeo por compresión como las obtenidas mediante moldeo por inyección fueron facilitadas por el profesor A. Pavan del Politécnico de Torino, para el *round-robin* del TC4. Las probetas prismáticas de los materiales A y B tuvieron las mismas dimensiones definidas por la norma ISO 17281/2002, en las que  $W=2.5B$ ,  $L=4.4W$  y  $S/W=4$ , donde S es la distancia entre apoyos y W, B y L son la anchura, espesor y longitud de probeta respectivamente. Todas las probetas se secaron a  $80^\circ\text{C}$  en una estufa de vacío durante 48 h antes de ser ensayadas.

### 3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Los ensayos de fractura se realizaron entre  $17\text{-}18^\circ\text{C}$  en un péndulo de impacto instrumentado (*Resil*, CEAST) con un martillo de masa equivalente de 3664 g a una velocidad en el instante de impacto de 0.99 m/s. Sobre las probetas prismáticas, en el punto de impacto, se colocó una capa de cinta adhesiva coarrugada con el fin de reducir los efectos dinámicos y suficiente para identificar el punto de iniciación de la fractura a partir del diagrama Fuerza vs Tiempo registrado experimentalmente.

Los valores de tenacidad a la fractura ( $K_{Ic}$ ) se calcularon siguiendo el método descrito en la norma ISO 13586/2000 (2), donde se especifica que el cumplimiento de los requisitos de la LEFM se satisface cuando  $F_{ini}/F_{5\%} \leq 1.1\%$ . Si se satisface esta condición, puede calcularse el valor de  $K_{Ic}$  como:

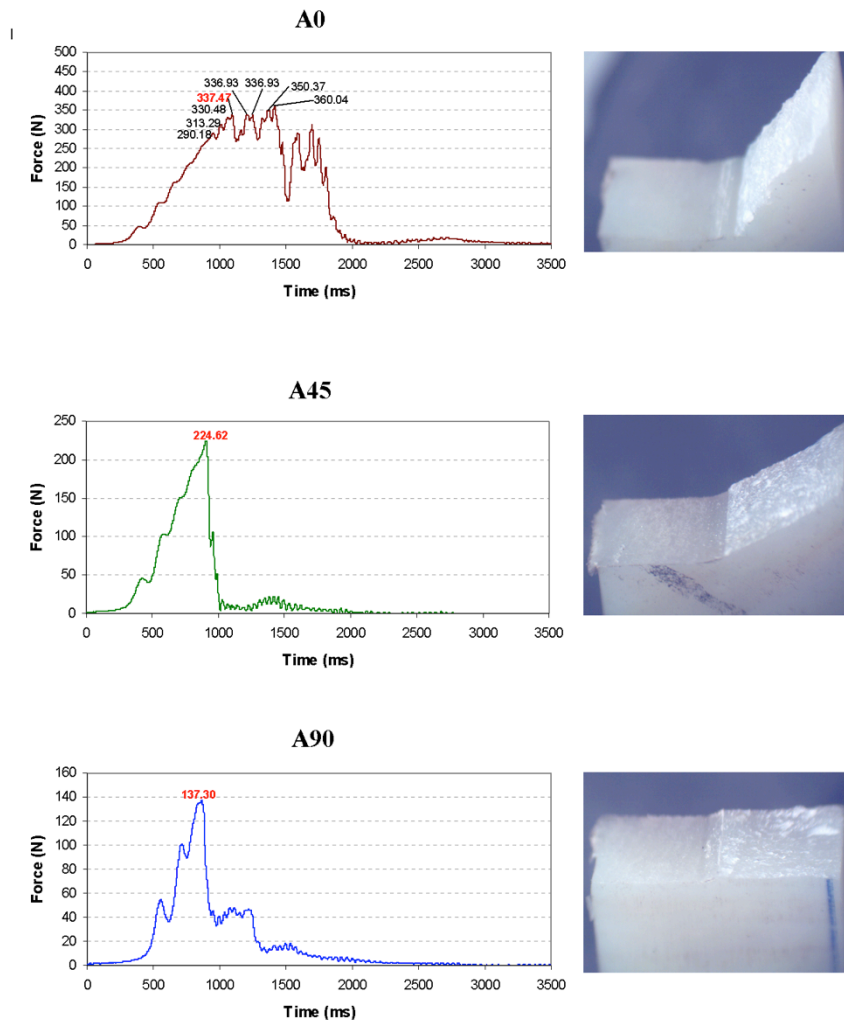
$$K_{Ic} = f \frac{F_{ini}}{BW^{1/2}} \quad (1)$$

siendo f un factor que depende de la geometría de la probeta y  $F_{ini}$  la fuerza a la que se inicia la propagación de la grieta.

Las probetas se entallaron con una profundidad de entalla igual a la mitad de la anchura, y se agudizaron mediante tres métodos distintos. En el primer caso la agudización de la entalla se realizó presionando una hoja de afeitar, en el segundo caso se deslizó una hoja de afeitar y en el último caso se agudizó mediante ablación por femtoláser.

#### 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Fig. 1 se presenta una muestra representativa de las curvas experimentales registradas para los materiales A0, A45 y A90, así como las superficies de fractura. A partir de dichos registros se obtuvieron los valores de  $K_{Ic}$ , resumidos en la Tabla 1.



**Fig. 1. Curvas  $F(t)$  y superficies de fractura representativas del material A.**

Independientemente del método de agudización de la entalla y del ángulo de orientación de las probetas, se obtuvieron tanto curvas  $F(t)$  en las que es sencillo observar los valores de la fuerza de iniciación de propagación de grieta como curvas en las que se observan oscilaciones de tipo “pop-in”.

En las probetas en las que la curva  $F(t)$  muestra un punto máximo de la fuerza perfectamente definido e identificado como punto de iniciación de la propagación ( $F_{ini}$ ), este valor se ha utilizado para el cálculo de  $K_{Ic}$ . El problema se presenta en las probetas que presentan curvas  $F(t)$  en las que se aprecian varios máximos sucesivos de la fuerza, lo que no permite identificar el punto de inicio de la propagación.

Muestra	Método de agudización	$K_{Ic}$ (MPa m <sup>1/2</sup> )	$K_{Ic}$ promedio (MPa m <sup>1/2</sup> )
A0	Deslizamiento	7.670 7.433	7.551
	Presión	7.118 7.180	7.149
	Femtoláser	7.198 7.629	7.413
A45	Presión	3.550 2.999	3.274
	Deslizamiento	4.284	4.284
	Femtoláser	2.989 3.174	3.081
A90	Deslizamiento	2.400 2.552	2.476
	Presión	2.220 2.407 2.682	2.436
	Femtoláser	2.070 1.760	1.915

**Tabla 1. Valores de tenacidad a la fractura obtenidos para el material A.**

En los materiales plásticos reforzados con fibra corta, la aparición del fenómeno de “*pop-in*” es muy frecuente, la adecuada amortiguación de los efectos dinámicos ayuda a distinguir el verdadero “*pop-in*” de un “*pop-in*” aparente. En el caso del verdadero “*pop-in*” se toma como fuerza de iniciación el valor del máximo de la fuerza cuya caída posterior es igual o superior al 5%.

Las superficies de fractura mostradas en la Fig. 1 muestran que la propagación de la grieta sigue la orientación de las fibras. El método de agudización de la entalla no parece tener un efecto apreciable sobre los valores de la tenacidad a la fractura. Cuando la orientación de las fibras es paralela a la propagación de la grieta (a 90°), se obtienen los valores más bajos de la tenacidad a fractura, mientras que cuando la orientación de las fibras está a 90 ° de la propagación de la grieta, se obtienen los mayores valores de  $K_{Ic}$ .

De manera análoga a lo observado en el material A, los registros  $F(t)$  del material B muestran una aleatoriedad en la presencia o no presencia de “*pop-in*”, no observándose una influencia sobre dicho efecto debida al método de agudización de la entalla pero sí con respecto al ángulo de orientación de las probetas.

El método de agudización de la entalla no reveló diferencias significativas en los valores de tenacidad a la fractura. Debido a la mayor isotropía provocada por el proceso de moldeo por inyección en comparación a la mayor anisotropía inherente al proceso de extrusión + moldeo por compresión del material A, provocó que los valores de  $K_{Ic}$  se sitúen en una posición intermedia entre los valores de tenacidad a fractura de las probetas A0 y A90, y no se apreciaron diferencias significativas entre B0 y B90.

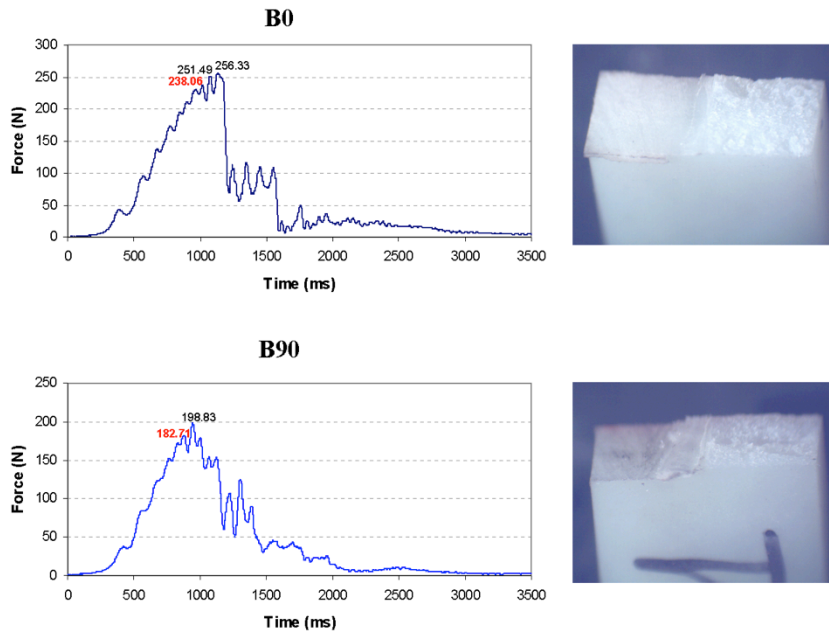


Fig. 2. Curvas  $F(t)$  y superficies de fractura representativas del material B.

Muestra	Método de agudización	$K_{Ic}$ (MPa m <sup>1/2</sup> )	$K_{Ic}$ promedio (MPa m <sup>1/2</sup> )
B0	Presión	5.009	5.009
	Deslizamiento	4.271	4.271
	Femtoláser	4.855 4.933	4.894
B90	Presión	3.830	3.830
	Deslizamiento	4.365	4.365
	Femtoláser	4.400 4.175	4.288

Tabla 2. Valores de tenacidad a la fractura obtenidos para el material B.

## 5. CONCLUSIONES

Como consecuencia de este análisis y del round-robin realizado por el grupo TC4-ESIS se han propuesto como valores de  $F_{ini}$  cuando existe “*pop-in*”, al último valor del máximo de la fuerza que sufre una caída superior al 5%. Debido a los efectos de la orientación de la fibra incluso en las probetas obtenidas por inyección se recomienda ensayar en las dos direcciones ortogonales. La dispersión de los valores que se obtienen, hace recomendable ensayar un mínimo de 10 probetas. Se ha propuesto una enmienda a la norma ISO 17281:2002, tipificada como Anexos B y C “Guidelines for the testing of plastics containing short reinforcing fibers”.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer al Ministerio de Ciencia e Innovación la financiación de esta investigación a través del proyecto MAT2009-14294-CO2-02.

## REFERENCIAS

- ISO 13586:2000. Determination of fracture toughness ( $G_{Ic}$  and  $K_{Ic}$ ) – Linear Elastic Fracture Mechanics (LEFM) approach.  
ISO 17281:2002. Determination of fracture toughness ( $G_{Ic}$  and  $K_{Ic}$ ) at moderately high loading rates (1 m/s).



## Temperature Modulation in PDSC for monitoring the curing under pressure

**C. Gracia-Fernández,**

TA Instruments - Waters Cromatografía, S.A. Parque Científico de Madrid. Spain.

**J. Tarrío-Saavedra,**

Department of Mathematics, EPS. University of A Coruña. Avda. Ferrol, Spain.

**J. López-Beceiro,**

Department of Industrial Engineering II, EPS. University of A Coruña. Ferrol. Spain.

**S. Gómez-Barreiro,**

Department of Applied Physics. CESUGA, University College of Dublin.

**S. Naya,**

Department of Mathematics, EPS. University of A Coruña. Ferrol, Spain.

**R. Artiaga**

Department of Industrial Engineering II, EPS. University of A Coruña.

### ABSTRACT

The pressure effect on the curing of an epoxy system was studied by differential scanning calorimetry (DSC) and temperature modulated DSC (TMDSC) using a pressure DSC (PDSC) cell. The parameters evaluated at different pressures were the curing enthalpy, conversion vs temperature, vitrification time and glass transition of the fully cured thermoset. All these parameters resulted to be affected by the pressure. Three pressure levels have been chosen: atmospheric pressure, 5 bar, which is common in the aviation manufacturing industry and 34.5 bar. It is also demonstrated that temperature modulation can be applied in quasi-isothermal mode with a PDSC cell. Thus, the vitrification time can be obtained from the time derivative peak of the Cp reversing. It was observed that the curing enthalpy, the reaction rate and the conversion at any given time increase with any pressure increment.

### 1. INTRODUCTION

Epoxies find application in many industrial fields, including bond technology and structural composites (Petrie, 2006 Paz-Abuín. 2010). Epoxies are frequently used as matrix material for aeronautics composites (Petrie, 2006, Costantino et. Al. 2010). It is well known the use of pressure in composite molding leads to a decrease of the void content and improvement of the mechanical properties (Pascual, 2002. Ramos et. al. 2005 Olivier et. al. 1995). Issues such as the optimum time to apply pressure in an autoclave process are also very important in the optimization of epoxy cure processes [8]. The effect of pressure on reactant volatilization has been investigated by pressure differential scanning calorimetry (PDSC) (Ma et. Al. 1995. Ginic-Markovic, 2001. Hagstrand, 1999). Some workers prefer the use of high - pressure crucibles, made from stainless steel, which withstand much higher pressures (Punchaipetch et. Al. 2001). But, although this kind of crucibles prevents the evaporation, pressure is not controlled. Phenomena such as volatiles and reactants endothermic evaporation can also be

suppressed using PDSC (Levy et. al. 1970). Nevertheless, the study of the pressure effect on the degree of curing was not sufficiently investigated. The degree of curing of resins cured under pressure was evaluated by DSC (Olivier et. al. 1995 Tarsha-Kurdi et. al. 2002). Several works have studied how pressure influences over the kinetic reaction of epoxy resins using pressure - volume - temperature analysis (PVT) (Pascault et.al. 2002, Zarrelli et.al. 2002). The pressure effect in the curing of polyester resins or polyurethane has been also reported in several studies using PDSC (Melissarist et. al. 1995, Lee et. al. 2004). But there is not any report of evaluating the curing enthalpy by PDSC and measuring the vitrification time by temperature modulated PDSC (TMPDSC) in epoxy systems. It was reported that in 2006 high-pressure DSC was not available in the modulated mode (Van mele et. al. 2006). Nevertheless, in this work a PDSC cell will be used in TMDSC mode. The aim of this work is to investigate by PDSC and TMPDSC the effect of pressure on the curing reaction of an epoxy system.

## 2. EXPERIMENTAL

A two component high temperature cure epoxy system has been chosen. The first component is composed of diglycidyl ether of bisphenol A (DGEBA) with a toughener, Nanostrength M52N (Arkema), product of a new family of self-assembling block copolymers. The second component contents dicyandiamide and 1-methyl imidazole. Dicyandiamide, with particle size  $\leq 6 \mu\text{m}$ , provides long gel times. 1-methyl imidazol provides elevated values of  $T_g^\infty$ . The high cure temperature of the system, along with the high glass transition temperature,  $T_g$ , of the fully cured material, makes it suitable for the study of curing under pressure, allowing the testing of isothermal curing at a relatively high temperature ( $> 100^\circ\text{C}$ ). The stoichiometric weight ratio between first and second component is 111/1.

### Instruments

Experiments have been conducted in a TA Instruments MDSC Q-2000 with cell pressure. The range of temperature of the pressure cell to operate under pressure is -130 to  $725^\circ\text{C}$ . Its maximum pressure specification is 7 MPa. The pressure cell can be used as an accessory for the more advanced Q2000 module.

### Sample preparation

The first and second components were manually mixed at the stoichiometric proportion. Then, a sample of about 3 mg was extracted from the mixture and placed in the crucible. Open aluminum T-zero crucibles were used. A fresh mixture was prepared for each experiment. Then, three types of experiments were done: standard PDSC in ramp, modulated quasi-isothermal and modulated ramp.

### Standard PDSC in ramp

All the experiments have been done at 1, 5 and 34.5 bar. A ramp from room temperature to  $260^\circ\text{C}$  at  $10^\circ\text{C} / \text{min}$  was programmed, although the experiments were manually stopped upon reaching a constant slope baseline after the exotherm. The final temperature was chosen high enough to observe the complete curing reaction, and low enough to avoid degradation of the resin. A 50 mL/min nitrogen flow was kept in all experiments. Two replicates of each experiment were done. The instrument was previously calibrated, according to the manufacturer procedure, at each pressure level.

### Temperature modulated quasi-isothermal PDSC tests

Temperature modulation was used both in ramp and quasi-isothermal tests so that the samples were cured in quasi-isothermal mode and then the degree of curing was evaluated in ramp. The samples were loaded into the cell at 60°C for the isothermal curing. The program consisted of a quasi-isothermal step at 105 °C, with 0.5 °C amplitude and a 80 s period. The experiments were stopped when the heat flow shows a prolonged zero slope after the curing exotherm. The temperature of 105 °C was chosen because it corresponds with the beginning of the curing reaction in the dynamic ramp test, and it is also low enough so that degradation of the resin is not expected. All the experiments have been performed at 1, 5 and 34.5 bar. Upon completion of the isothermal curing, the samples were cooled to room temperature into the PDSC cell and then subjected to a 2 °C/min modulated ramp.

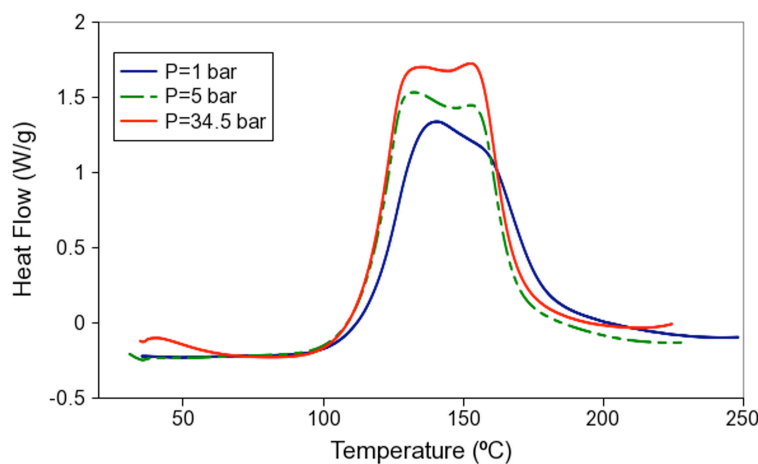
### Temperature modulated PDSC ramp

The cured samples obtained in the modulated quasi-isothermal tests were heated from 60°C to 205°C at an average heating rate of 2°C / min. The modulation amplitude was 0.5 °C and the period 60 s.

## 3. RESULTS AND DISCUSSION

### Standard PDSC in ramp

Standard PDSC has been used to evaluate the cure conversion and cure enthalpy at 1, 5 and 34.5 bar.



**Fig. 1. Heat flow curves obtained from the curing experiments at three pressure levels.**

Figure 1 plots an overlay of the heat flow curves obtained from the curing experiments, where the broad exotherms correspond to the cure reactions. It can be observed that the curing peaks corresponding to 5 and 34.5 bar tests are displaced to lower temperatures with respect to those obtained at ambient pressure. It appears that the curing reaction ends at lower temperature when increasing the pressure at any level above atmospheric pressure. However, the differences between the curves obtained at 5 and 34.5 bar are much smaller. The curing enthalpy,  $\Delta H_{RXN}$ , was calculated with the Universal Analysis

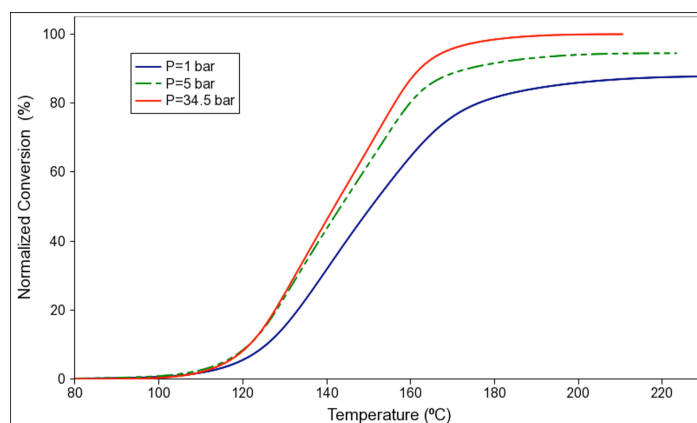
software by integration of the exothermal peak using a horizontal sigmoid baseline. It can be observed in Table 1 that  $\Delta H_{RXN}$  increases with any pressure increment. The analysis of variance (ANOVA) and F test revealed that there are significant differences in  $\Delta H_{RXN}$  when increasing the pressure (P-value = 0.013 < 0.05) assuming a significance level of 0.05 [20]. Therefore, the  $\Delta H_{RXN}$  response actually depends on the pressure level.

Pressure (bar)	$\Delta H_{RXN}$ (J/g)	Onset T (°C)	T at the Max. of dH/dt (°C)	Max dH/dt ( $W \cdot g^{-1} \cdot min^{-1}$ )
1 bar	$454 \pm 11$	$114.0 \pm 1$	$125.8 \pm 1.3$	$0.89 \pm 0.04$
5 bar	$481 \pm 0.42$	$113.2 \pm 0.13$	$124.1 \pm 0.3$	$1.29 \pm 0.02$
34.5 bar	$512 \pm 4$	$113.3 \pm 0.09$	$124.0 \pm 0.2$	$1.40 \pm 0.01$

**Table 1.** Values of the curing enthalpy, onset temperature, temperature at the maximum of dH/dt and dH/dt obtained in the ramp curing experiments at different pressures.

According to Figure 1, the curing reaction apparently begins at the same temperature independently of the pressure, but it proceeds faster when increasing the pressure. This observation is confirmed by the onset temperature and the temperature at which a maximum slope is observed, which are shown in Table 1. The last column of Table 1 also shows the maximum slope of heat flow vs. time, dH/dt. While this slope changes dramatically from 1 to 5 bar, only a slight increment is observed in the range from 5 to 34.5 bar.

Figure 2 plots an overlay of the conversion curves obtained from the curing experiments at three pressure levels. The conversions were normalized with respect to the largest curing enthalpy obtained in any of the experiments. It is clear that any pressure increment shifts the curing reaction to lower temperatures and produces an increase in the slope of the curves. Thus, the curing rate increases as a consequence of the pressure increment, which agrees with an earlier report (Kubota 1995).



**Fig. 2.** Normalized conversion curves obtained from the ramp curing experiments at the three pressure levels.

### Modulated quasi-isothermal

Figure 3 plots the total heat flow, reversing heat capacity,  $C_{p_{rev}}$ , and time derivative of  $C_{p_{rev}}$ , obtained from a 5 bar quasi-isothermal curing experiment at 105°C. The vitrification time,  $t_{vit}$ , was calculated from the minimum of the time derivative of  $C_{p_{rev}}$  according to a previously reported method (C. Gracia-Fernández et. al. 2010). The curing enthalpy was calculated from the total heat flow curve using a flat baseline. Vitrification times and cure enthalpies obtained with different pressures are shown in Table 2. It was observed differences in  $t_{vit}$  by increasing pressure over 1 bar, but no important changes of  $t_{vit}$  were observed between 5 and 34.5 bar. It is also observed that there were differences in the cure enthalpy by increasing pressure from 1 or 5 to 34.5 bar.

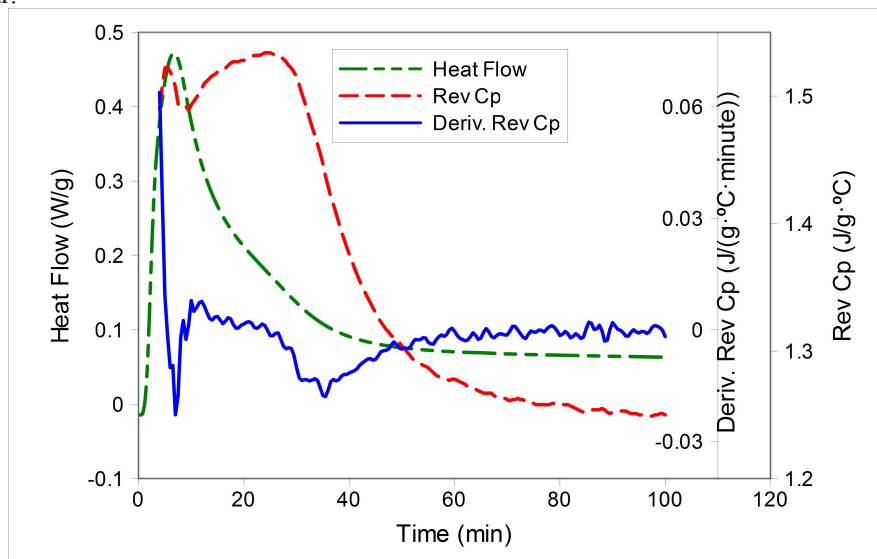


Fig. 3. Total heat flow, reversing heat capacity,  $C_{p_{rev}}$ , and time derivative of  $C_{p_{rev}}$ , obtained from a 5 bar quasi-isothermal curing experiment at 105°C.

Pressure (bar)	Heat Reaction for isothermal experiments (J/g)	$t_{vit}$ (min)
1	402	41.8
5	405	35.27
34.5	424	35.02

Table 2. Heat reaction and  $t_{vit}$  for quasi-isothermal tests.

Pressure (bar)	$T_{gd}$ (°C)	Residual Enthalpy (J/g)
1	124.7	46.89
5	124.4	50.33
34.5	122.8	51.06

Table 3.  $T_{gd}$ , of the isothermally cured samples and residual enthalpy measured in the ramp experiments.

#### 4. CONCLUSIONS

The curing enthalpy, conversion vs temperature, vitrification time and glass transition of the fully cured thermoset resulted to be affected by the pressure.

Standard PDSC was successfully used to evaluate the degree of curing at different pressures.

Temperature modulation can be applied in quasi-isothermal mode with a PDSC cell. Thus, the vitrification time can be obtained from the time derivative peak of the  $C_p$  reversing.

The use of pressure cell and Q2000 calorimeter allows to perform modulate DSC experiments at high pressures. This is a novelty that opens a wide range of possibilities.

#### REFERENCES

- Costantino, Waldvogel. 2010. In: "Epoxy Polymers", ed. J. P. Pascault and R. J. J. Williams. Wiley-VCH, Weinheim
- Ginic-Markovic, Choudhury, J. G. Matison, N. Dutta, 2001. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 65 943
- Gracia-Fernández C. A., Davies, Gómez-Barreiro, López Beceiro, Tarrío-Saavedra, Artiaga. 2010. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, DOI: 10.1007/s10973-010-0872-z
- Hagstrand, Klason, Svensson, Lundmark, 1999. *Polymer engineering and science*, 39, 2019
- Kubota, 1975. *Journal of Applied Polymer Science*, 19, 2279
- Lee. Han, 2004. *Polymer composites*, 8, 133
- Levy, Nieuweboer, Semanski, 1970. *Thermochimica Acta*, 1, 429
- Ma, Han, Chang, H. D. Wu, 1995. *Composites Manufacturing*, 6, 45
- Maxwell, Delaney, 2004. "Designing experiments and analyzing data. A model comparison perspective", Lawrence Erlbaum Associates, New Jersey
- Melissarist, Sutter, Litt, Scheiman, Schuermant, 1995. *Macromolecules*, 28, 860
- Menczel, Judovits, Prime, Bair, Reading, Swier. 2009. In: "Thermal analysis of polymers. Fundamentals and applications", ed. Menczel and Prime. John Wiley & Sons, San Jose CA, 7-239
- Olivier, J. P. Cottu, B. Ferret, 1995. *Composites*, 26, 509
- Paz-Abuín. 2010. In: "Epoxy Polymers", ed. J. P. Pascault and R. J. J. Williams. Wiley-VCH, Weinheim
- Petrie, 2006. "Epoxy adhesive formulations", McGraw-Hill
- Ramos, Pagani, Riccardi, Borrajo, Goyanes, Mondragon, 2005. *Polymer*, 46, 3323
- Punchaipetch, Ambrogia, Giamberini, Brostow, Carfagna, 2001. N.A. D'Souza, *Polymer* 42, 2067
- Tarsha-Kurdi, Olivier, 2002. *Composites Science and Technology*, 62, 559
- Van Mele, Rahier, Van Assche, Swier. In: ed. M. Reading, D. J. Hourston. 2006 *Modulated temperature differential scanning calorimetry. Theoretical and Practical Applications in Polymer Characterisation*. Springer
- Zarrelli, Skordos, Partridge, Plastics, 2002. *Rubber and Composites Processing and Applications*, 31, 377

## **Determinación del coeficiente de expansión térmica en materiales compuestos utilizando sensores de fibra óptica**

**C.E. García González, J.A. Güemes Gordo**

Departamento de Materiales y Producción Aeroespacial  
Escuela de Ingeniería Aeronáutica y del Espacio, Universidad Politécnica de Madrid

### **RESUMEN**

Una red de Bragg (FBGs) es una modulación periódica del índice de refracción en el núcleo de una fibra óptica. Se ha realizado un conjunto de experimentos para determinar la respuesta óptica de las FBGs para poder ser utilizadas como sensores de deformación o de temperatura. Mediante un procedimiento de compensación de temperatura, es posible medir deformación y temperatura simultáneamente utilizando FBGs, lo que permite determinar el coeficiente de expansión térmica del material. El procedimiento se validó en aluminio y fue posteriormente utilizado para determinar los coeficientes de expansión térmica paralelo y perpendicular en un laminado grafito/epoxy con dos fibras ópticas embebidas.

### **1. INTRODUCCIÓN**

Existen dos técnicas principales de monitorización estructural con fibra óptica. La primera consiste en grabar en el núcleo de una fibra óptica fotosensible sensores conocidos como redes de Bragg, o FBGs, de sus siglas en inglés, lo que permite obtener una medida local de deformación y temperatura en la vecindad del sensor. La segunda técnica, conocida como Optical Backscatter Reflectometry (OBR), utiliza como red sensora fibras ópticas convencionales sin ningún tipo de tratamiento previo, y permite obtener una medida distribuida de deformación y temperatura en cada punto de la longitud de la fibra óptica. En este trabajo se han utilizado únicamente sensores FBGs.

### **2. REDES DE DIFRACCIÓN DE BRAGG (FBGs)**

Una fibra óptica conduce la luz por su interior. Se compone de sílice de alta pureza y está dividida en dos regiones conocidas como núcleo y corteza. Generalmente, el núcleo está dopado con Ge para aumentar su índice de refracción, de tal manera que la luz queda confinada al núcleo por reflexión total interna. El diámetro del núcleo de las fibras utilizadas es de 10  $\mu\text{m}$ , mientras que el diámetro total es de 125  $\mu\text{m}$ . Dependiendo de la aplicación, la fibra óptica puede presentarse desnuda o protegida con recubrimiento acrílico, plástico o de kevlar, lo que facilita su manipulación y evita su rotura.

Una red de difracción de Bragg, o FBG, es una región de la fibra en la cual el núcleo experimenta una variación periódica en su índice de refracción, con período de modulación  $\Lambda$ . Esta modulación puede ser inducida, por ejemplo, enfocando sobre el núcleo un haz proveniente de un láser ultravioleta de alta potencia.

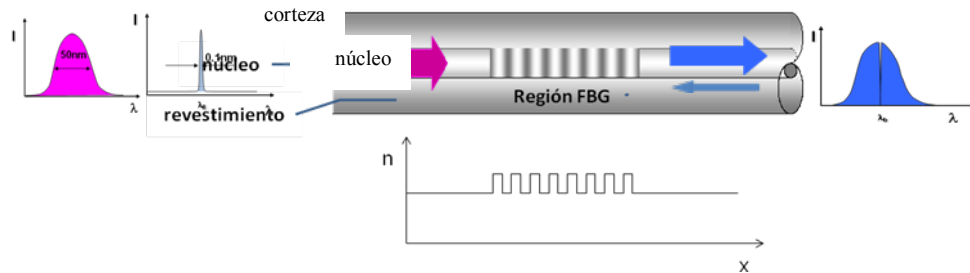


Fig. 1. Esquema de la estructura y funcionamiento de una red de difracción de Bragg.

La longitud de la región FBG se elige a voluntad y generalmente varía entre 2 y 10 mm. Las FBGs utilizadas en este trabajo fueron fabricadas por los autores en el Departamento de Materiales y Producción Aeroespacial de la Escuela de Ingeniería Aeronáutica y del Espacio, empleando la técnica conocida como “máscara de fase”. Por concisión, se omiten los detalles acerca del proceso de fabricación. Una exposición sobre las distintas técnicas de fabricación se puede consultar en [1].

Cuando la luz proveniente de una fuente de luz blanca pasa a través de una FBG, ésta se comporta como un filtro elimina-banda. En cada una de las regiones donde el índice de refracción aumenta, debido a la modulación periódica que posee, se refleja parte de la luz incidente. Debido a que estas regiones reflectoras están igualmente espaciadas, las longitudes de onda correspondientes a múltiplos enteros de la longitud de modulación interferirán constructivamente y se observará que son reflejadas, mientras que este fenómeno no ocurrirá para otras longitudes de onda. Como en la difracción habitual, el primer orden de difracción es el más intenso, y por tanto el utilizado para extraer información sobre la FBG. En consecuencia, el espectro óptico medido en transmisión será igual al de la fuente de luz inicial salvo en una estrecha región de longitud de onda, que no se transmite porque es reflejada hacia atrás. La reflectividad será mayor cuanto mayor sea la amplitud de modulación y la longitud de la región FBG. El espectro de la luz reflejada presentará un pico estrecho. La anchura del pico será menor cuanto más larga sea la región FBG. El pico está centrado en la llamada *longitud de onda de Bragg*,  $\lambda_B$ , que corresponde al mencionado primer orden de difracción. La longitud de onda de Bragg depende simultáneamente del período de modulación de la perturbación del índice y del índice de refracción efectivo en el núcleo de la fibra, de acuerdo a la ecuación (1).

$$\lambda_B = 2n_e \Lambda \quad (1)$$

### 3. SENSORES DE DEFORMACIÓN Y TEMPERATURA BASADOS EN FBGs

Las redes de Bragg pueden ser utilizadas como sensores de temperatura y de deformación. Cuando se encuentran embebidas en un material o pegadas a la superficie, experimentarán una deformación similar a la del material huésped. Como resultado de



la deformación, el período de modulación  $\Lambda$  cambiará, por lo que variará la longitud de onda de Bragg. De manera similar, el índice de refracción efectivo varía con la temperatura, por lo que la longitud de onda de Bragg también es sensible a la temperatura. La respuesta del sensor presenta un comportamiento altamente lineal, tanto con la deformación como con la temperatura, ajustándose a la siguiente ecuación:

$$\frac{\Delta\lambda_B}{\lambda_B} = k_\epsilon (\Delta\epsilon) + k_T (\Delta T) \quad (2)$$

Los factores de conversión han sido determinados por los autores para el tipo de fibra concreto utilizado posteriormente en los ensayos.

En primer lugar, se pegó con cianoacrilato un sensor FBG a la superficie de una probeta de aluminio 7075-T6 y se sometió a tracción y la deformación producida se midió con un extensómetro calibrado. Representando la longitud de onda de Bragg leída en la FBG frente a la deformación producida, se observa que la respuesta de la FBG es lineal. Un ajuste lineal permite conocer<sup>2</sup> el factor de conversión para deformación pura.

$$\Delta\epsilon = (803.9 \pm 5.6) \frac{\mu\epsilon}{nm} (\Delta\lambda) \rightarrow k_\epsilon = (0.7991 \pm 0.0055) \mu\epsilon^{-1}$$

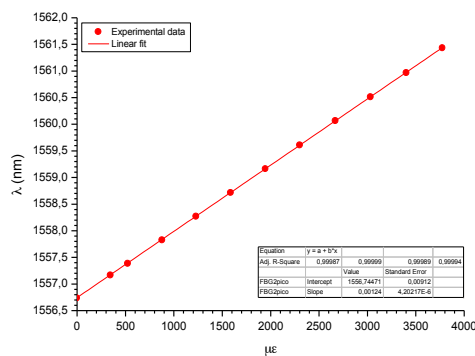


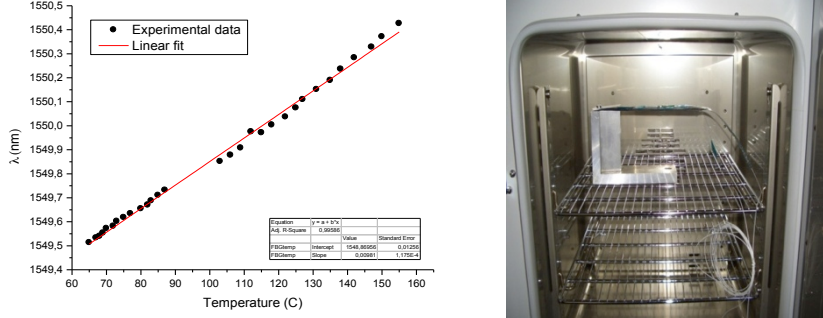
Fig. 2. Respuesta de la longitud de onda de Bragg de una FBG frente a la deformación.

Para determinar el factor de conversión con la temperatura, se introdujo una FBG en un horno con control de temperatura y se situó un termopar tipo K próximo a la FBG. En este caso se ha representado la longitud de onda de Bragg leída en la FBG frente a la temperatura. Una vez más, se observa que la respuesta de la FBG es prácticamente lineal en el rango de temperaturas estudiado<sup>3</sup>. Se ha realizado nuevamente un ajuste lineal a los datos obtenidos. En este caso, la dispersión es algo mayor, lo que probablemente se debe a la mayor dificultad que presenta el control y medición de la temperatura en comparación con la deformación, que se estudiaba en el caso anterior.

<sup>2</sup> La incertidumbre presentada en los resultados corresponde a una desviación típica (nivel de confianza  $p$  del 68%).

<sup>3</sup> De acuerdo a [2], a temperaturas criogénicas la respuesta se convierte en parabólica.

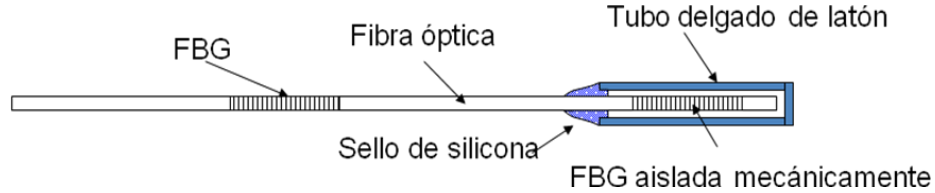
$$\Delta\epsilon = (101,9 \pm 1.2) \frac{K}{nm} (\Delta\lambda) \rightarrow k_T = (6.334 \pm 0.074) 10^{-6} K^{-1}$$



**Fig. 3. Respuesta de la longitud de onda de Bragg frente a la temperatura.**

Los factores de conversión obtenidos son válidos para cualquier longitud de onda. Por ejemplo, en la región del infrarrojo próxima a 1555 nm, en la cual trabajan los equipos utilizados, se pueden emplear, de manera aproximada, los factores de conversión 804  $\mu\epsilon/nm$  si se están midiendo solamente variaciones en la deformación y 102 K/nm si se están midiendo únicamente variaciones de temperatura.

El sensor de temperatura se basa en una FBG aislada de esfuerzos mecánicos. Esto se consigue insertando la región sensora de la fibra en un tubo de latón. En el caso de que sea embebido en materiales compuestos, se utiliza silicona como sellante para evitar que la resina se introduzca en el tubo durante el proceso de curado, a 180 °C.



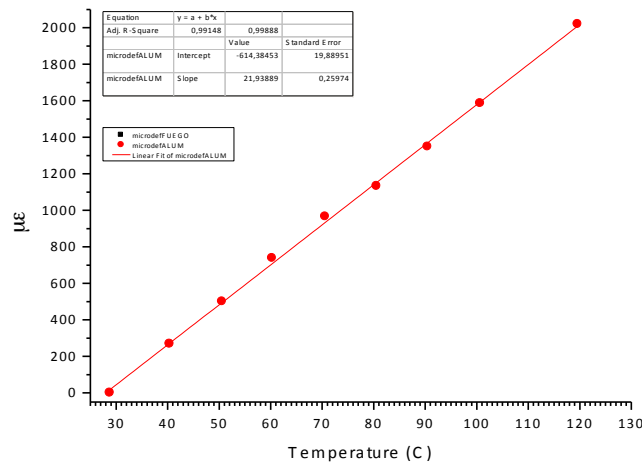
**Fig. 4. Esquema de la estructura de un sensor mixto basado en FBGs.**

#### 4. COMPENSACIÓN POR TEMPERATURA

El sensor de deformación consiste en una región de la fibra que está totalmente expuesta al material. Por tanto, responderá simultáneamente a variaciones de temperatura y deformación. Si se dispone de un sensor de temperatura próximo al de deformación, como en el caso del sensor mixto, es posible obtener la lectura de deformación pura (corregida por temperatura) restando ambas lecturas antes de realizar la conversión, de la siguiente manera:

$$\Delta\epsilon = \left( \frac{\Delta\lambda_{\epsilon T}}{\lambda_{\epsilon T}} - \frac{\Delta\lambda_T}{\lambda_T} \right) \frac{1}{k_\epsilon} \quad (3)$$

Se validó esta técnica midiendo el coeficiente de expansión térmica del aluminio, que de acuerdo a datos tabulados vale  $\alpha_L = \frac{1}{L} \frac{\partial L}{\partial T} \approx 23 \frac{\mu\epsilon}{K}$ . Para ello, se introdujo en un horno una probeta de aluminio instrumentada con un sensor mixto que permite corregir automáticamente la lectura de deformación de una FBG en función de la temperatura indicada por la otra FBG. Por tanto, en este caso, ya no es necesario utilizar un termopar. Al calentar desde temperatura ambiente hasta la máxima temperatura de trabajo del adhesivo, se observa la expansión térmica del material. Tras un ajuste lineal, se obtuvo  $\alpha_L = (21.94 \pm 0.52) \frac{\mu\epsilon}{K}$  con  $p=95\%$ , resultado que se considera satisfactorio.



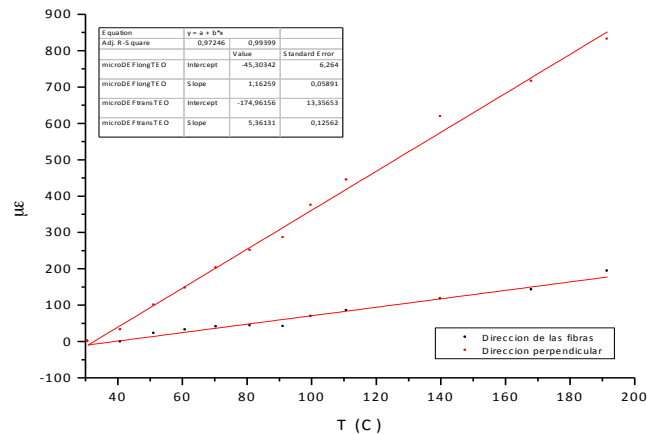
**Fig. 5. Deformación producida por expansión térmica en aluminio; sensor FBG mixto.**

## 5. DETERMINACIÓN DEL COEFICIENTE DE EXPANSIÓN TÉRMICA EN UN MATERIAL COMPUESTO CON SENSORES EMBEBIDOS

Se fabricó un laminado carbono/epoxy altamente direccional con preimpregnado AS4/8552 y secuencia de apilamiento  $[0_3, 90, 0_3, 90, 0_3]$ . La proporción de fibra entre ambas orientaciones es, por tanto, de 4.5:1. Durante la fabricación, se embebieron en el laminado dos fibras ópticas, orientadas de manera paralela y perpendicular a la dirección mayoritaria de fibras, con un total de dos sensores de deformación y uno de temperatura.

En el transcurso de un calentamiento entre 30 y 180 °C se utilizaron los sensores FBG embebidos para medir el coeficiente de expansión térmica lineal, obteniendo

$\alpha_{L,p} = (1.16 \pm 0.12) \frac{\mu\epsilon}{K}$  y  $\alpha_{L,s} = (5.36 \pm 0.25) \frac{\mu\epsilon}{K}$  en las direcciones paralela y perpendicular a las fibras respectivamente.



**Fig. 6. Expansión térmica en un laminado ortotrópico; sensores FBG embebidos.**

## 6. CONCLUSIONES

Los sensores FBG han demostrado ser válidos para la medida simultánea de deformación y temperatura. Debido a la geometría de la fibra, ofrecen una medida altamente direccional. Su pequeño tamaño y, por tanto, su baja intrusividad, permiten pegar estos sensores en la superficie del material o embeberlos dentro del material produciendo una perturbación despreciable en el mismo. Se pueden multiplexar varios sensores en una sola fibra óptica, lo que permite realizar mediciones en varias posiciones a lo largo de la fibra. El valor del coeficiente de expansión térmica obtenido experimentalmente con esta técnica para el aluminio está de acuerdo a la literatura. Según se esperaba, se obtuvieron dos valores distintos de  $\alpha_L$  en las direcciones paralela y perpendicular de un laminado ortotrópico con sensores embebidos. La inmunidad a la corrosión y a la interferencia electromagnética, junto con sus reducidas dimensiones y elevada sensibilidad convierten a los sensores FBG en candidatos para sustituir a las tradicionales galgas extensométricas y termopares.

## REFERENCIAS

- [1] A. Fernández; A. Güemes; J. M. Menéndez; Measuring the Thermal Expansion Coefficient of Composite Laminates by Fiber-optic Sensors – SAMPE proceedings – Paris, 2007.
- [2] M. Frövel; Sensores de fibra óptica tipo redes de Bragg embebidos en material compuesto para medir deformaciones y temperaturas criogénicas – Tesis Doctoral – ETSI Aeronáuticos - Universidad Politécnica de Madrid – 2006
- [3] – F. Lanza di Scalea. Measurement of thermal expansion coefficients of composites using strain gages. *Exp Mech* 38(4):233–41 – 1998
- [4] – J.A. Guemes, J.M. Menéndez. Response of Bragg grating fiber optic sensors when embedded in composite laminates. *Compos Sci Technology*;62(7–8):959–66 – 2002
- [5] - B.A. Saleh – Fundamentals of Photonics –Wiley, 1991.

## **Resistencia a fractura y fatiga de materiales compuestos wc-co: influencia de la microestructura y sensibilidad a la presencia de entallas**

**D. Coureaux, A. Góez, A. Mestra, A. Mateo, L. Llanes**  
Dept. de Ciència dels Materials i Enginyeria Metal·lúrgica,  
Universitat Politècnica de Catalunya, Barcelona 08028, España

### **RESUMEN**

En este trabajo se estudia el comportamiento a fractura y fatiga, en probetas tanto lisas como entalladas, de tres calidades de carburos cementados WC-Co con diferentes contenidos de ligante metálico (Co) y tamaño medio de carburo (WC). Para ello, se evalúa la dureza, la tenacidad de fractura, la resistencia mecánica y el límite de fatiga, en los dos últimos casos en muestras entalladas y sin entallar. Los resultados obtenidos se analizan en términos de la influencia de la microestructura en la susceptibilidad del material a degradarse mecánicamente bajo sollicitaciones cíclicas de carga, así como en la sensibilidad de su comportamiento a fractura y fatiga a la presencia de entallas. A partir de dicho análisis se identifica la combinación microestructural óptima de carburos cementados para maximizar su resistencia a fatiga en presencia de concentradores de tensiones, parámetro crítico de diseño en herramientas y componentes estructurales fabricados con estos materiales.

### **1. INTRODUCCION**

Los carburos cementados son materiales compuestos del tipo metal-cerámica constituidos por partículas cerámicas, generalmente carburos de wolframio (WC), aglutinadas por un ligante metálico, comúnmente una solución sólida rica en cobalto (Co). La combinación WC-Co, referida comúnmente como “metal duro”, es la de mayor aplicación industrial. La particular microestructura de estos materiales compuestos les confiere una excelente combinación de dureza y tenacidad, dando como resultado unas propiedades mecánicas excepcionales. En consecuencia, los carburos cementados exhiben un extenso abanico de aplicaciones, destacando entre ellas su uso en la industria de la minería y de la construcción, o como componentes estructurales, piezas sometidas a desgaste, y herramientas de corte y de conformado de aleaciones metálicas. Las condiciones de trabajo a las cuales se ven expuestos estos materiales son generalmente extremas y complejas, incluyendo en la mayoría de los casos sollicitaciones cíclicas de carga. En ese contexto, un conocimiento detallado del comportamiento a fractura y fatiga de carburos cementados pasa a ser un parámetro crítico en el diseño de los referidos componentes y herramientas, si el rendimiento de ellos se pretende optimizar (Davis 1995; Upadhyaya 1998).

Una revisión crítica de la literatura existente permite identificar la existencia de un número significativo de trabajos que versan sobre el estudio de la resistencia a fractura y fatiga de metales duros. En general, ellos se han enfocado principalmente en la influencia de la microestructura en la resistencia a rotura, el límite a fatiga y la cinética de propagación por fatiga de fisuras grandes (Exner 1979; Roebuck y Almond 1988; Llanes y col. 2002).

Por otra parte, el número de aplicaciones donde el metal duro se comienza a considerar como una opción de material estructural para sustituir alternativas convencionales, principalmente el acero, es cada vez mayor. En estos casos, un escenario común es la existencia de concentradores de tensiones (cambio de sección, orificios de lubricación, etc.). Desde esta perspectiva, a pesar del conocimiento adquirido hasta la actualidad sobre el comportamiento a la fractura y fatiga del metal duro, existe poca información respecto al desempeño de dichos materiales ante la presencia de concentradores de tensión (Roebuck y col. 2008; Sergejev y col. 2008).

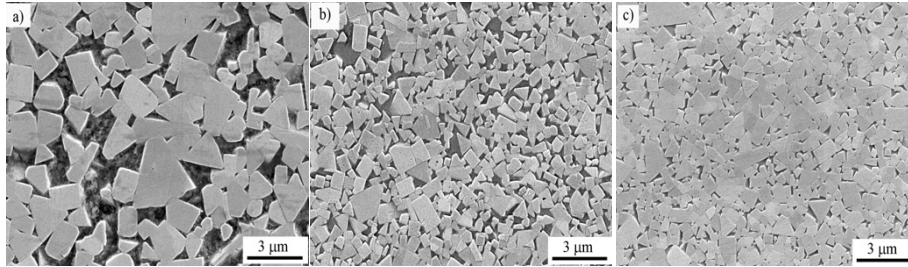
El presente estudio tiene como objetivo evaluar la sensibilidad a la entalla tanto bajo cargas monotónicas como cíclicas de tres calidades de metal duro. Estos materiales presentan características microestructurales diferentes, y por tanto, los resultados obtenidos se espera sean de gran utilidad para identificar la combinación microestructural óptima que permite maximizar la resistencia a fatiga del material entallado. En el contexto de las ideas descritas previamente, éste es un parámetro crítico de diseño en la aplicación del metal duro como material de herramientas y/o componentes estructurales con concentradores de tensiones.

## 2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Se estudiaron tres calidades de metal duro suministradas por Sandvik Hard Materials con diferentes contenidos de Co (% en peso) y tamaño medio de carburo ( $d_{WC}$ ). La nomenclatura empleada para referir las calidades estudiadas, así como sus características microestructurales, dureza (HV30) y tenacidad de fractura ( $K_{IC}$ ), se listan en la **Tabla 1**. Como era de esperar, la calidad con mayor contenido de ligante metálico y tamaño de carburo (M23) exhibe menor dureza y mayor tenacidad que los otros dos metales duros estudiados, ambos con microestructuras mucho más finas. El aspecto microestructural de los tres materiales investigados se muestra en la **Figura 1**, a través de imágenes tomadas mediante microscopía electrónica de barrido (MEB).

Calidad	$V_{Co}$ (% en peso)	$d_{WC}(\mu m)$	HV30(GPa)	$K_{IC}(MPa \cdot m^{1/2})$
M2	15,0	1,37	11,0 $\pm$ 0,6	16,1 $\pm$ 0,1
M22	15,0	0,47	13,3 $\pm$ 0,8	11,3 $\pm$ 0,1
L22	6,0	0,40	16,9 $\pm$ 0,2	9,9 $\pm$ 0,1

**Tabla 1. Parámetros microestructurales y mecánicos para las calidades estudiadas.**



**Fig.1. Micrografía de las calidades investigadas: a) M23, b) M22, y c) L22.**

Para la evaluación de la resistencia mecánica  $\sigma_R$ , se emplearon 10 probetas prismáticas con dimensiones de 45x4x3 mm, a las cuales además del desbaste y pulido de la cara sometida a tracción, se les redondearon las aristas para evitar posibles concentradores de tensión. En estos ensayos de flexión, se empleó una configuración de cuatro puntos, con una separación entre puntos de apoyo exteriores e interiores de 40 y 20 mm, respectivamente. Por su parte, el estudio del límite de fatiga  $\sigma_F$  (definido para una vida a fatiga infinita correspondiente a  $2 \cdot 10^6$  ciclos) se realizó siguiendo el método de ensayo de la escalera (*staircase*) (Collins 1993). Éste se implementó para las tres calidades investigadas, con una relación de esfuerzos  $R = 0,1$ , y tanto en probetas lisas como entalladas (entalla de longitud 250  $\mu\text{m}$  y radio de curvatura 60  $\mu\text{m}$ , correspondiente a un  $k_t$  de 4,2 (Young 1989)). En todos los casos se ensayaron 15 muestras como mínimo, en una máquina de resonancia RUMUL a una frecuencia de 125 Hz aproximadamente. A partir de los resultados obtenidos se evaluó la *sensibilidad a fatiga* ( $\delta_f$ ), en función del cociente de fatiga ( $\sigma_F/\sigma_R$ ) según la ecuación (1); así como la sensibilidad a la presencia de entalla en fatiga ( $q$ ), en función de los concentradores de tensiones teórico ( $k_t$ ) y en fatiga ( $k_f$ ),  $k_f = (\sigma_F^{\text{lisa}}/\sigma_F^{\text{entallada}})$  según la ecuación (2):

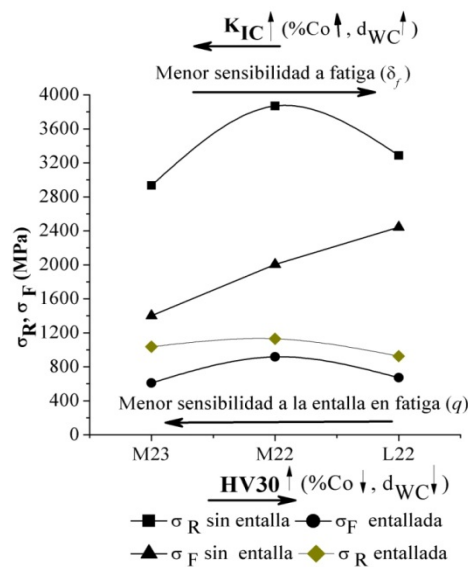
$$\delta_f = 1 - \frac{\sigma_F}{\sigma_R} \quad (1) \quad q = \frac{K_f - 1}{K_t - 1} \quad (2)$$

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los valores de resistencia a fractura y fatiga obtenidos para muestras lisas mostraron una tendencia acorde a lo descrito en la literatura (**Tabla 2** y **Figura 2**). Así, se evidencia un máximo de resistencia a la rotura para la calidad que exhibe valores de dureza y tenacidad intermedios. La caída de la resistencia mecánica para calidades con microestructuras más gruesas se asocia, en el contexto de la mecánica de la fractura elástica lineal, con la existencia de defectos críticos de mayor tamaño (proporcionales directamente a la escala dimensional de la fase cerámica). En el otro sentido, la diferencia entre las calidades M22 y L22 viene dada por la distinta tenacidad de fractura (directamente relacionada al contenido de cobalto), ya que para ellas se puede asumir que los defectos críticos son similares en tamaño.

Calidad	$\sigma_R$ (MPa)	$\sigma_F$ (MPa)	$\sigma_{R \text{ ent}}$ (MPa)	$\sigma_{F \text{ ent}}$ (MPa)	$\delta_f$	$q$
M23	2934±176	1400 ±44	1037±110	610 ±44	0,48	0.4
M22	3869±109	2004 ±47	1131±118	918 ±44	0,52	0.37
L22	3287±313	2442 ±41	926±83	672 ±52	0,74	0.81

**Tabla 2. Propiedades de fractura y fatiga de las calidades de WC-Co estudiadas.**



**Fig.2. Resistencia a la rotura transversal ( $\sigma_R$ ) y límite de fatiga ( $\sigma_F$ ) en probetas lisas y entalladas, para las tres calidades investigadas.**

Por su parte, la susceptibilidad a la degradación mecánica bajo sollicitaciones cíclicas (mayor a medida que  $\delta_f$  es menor) de las tres calidades evidencia una relación inversa con la tenacidad. Este resultado también es concordante con lo descrito en la literatura (Sailer y col. 2001; Torres y col. 2001), sobre las bases que el daño ocasionado por fatiga en estos materiales se concentra en la fase metálica que actúan de refuerzo dúctil en estos materiales; es decir, en los ligamentos de cobalto. Así, a medida que la cantidad y la efectividad de estos ligamentos es mayor, el caso en las calidades más tenaces, es de esperar que la sensibilidad a fatiga sea mayor.

En relación al comportamiento evaluado en probetas entalladas, es evidente que la existencia de concentradores de tensiones implica una caída en la resistencia mecánica, bajo cargas monotónicas y cíclicas, con respecto a los valores observados para probetas lisas. Sin embargo, es interesante resaltar que dicha degradación es mucho inferior a la que cabría esperar a partir de los valores teóricos de  $k_t$ , y estas diferencias relativas son a su vez distintas para cada calidad. La discrepancia referida es mucho más marcada a medida que la dureza disminuye (calidad más dúctil y por tanto con mayor capacidad de desarrollar plasticidad a nivel local), y esto es así tanto en fractura como en fatiga. En



ese contexto, es de destacar que la influencia combinada de la microestructura sobre la susceptibilidad a fatiga y la sensibilidad a la presencia de entallas, dados por  $\delta_f$  y  $q$ , resulta en un comportamiento de fatiga en probetas entalladas similar al encontrado para rotura en probetas lisas; es decir, la calidad M22, con una microestructura óptima en términos del compromiso entre dureza y tenacidad, muestra también la mayor resistencia a fatiga en presencia de entallas, un resultado directamente asociado a su comportamiento “intermedio” en lo que refiere a  $\delta_f$  y  $q$ .

#### 4. CONCLUSIONES

El estudio del comportamiento a fractura y fatiga, en probetas lisas y entalladas, de tres calidades de metal duro con diferentes microestructuras permite concluir que la microestructura juega un papel importante en el desempeño mecánico del metal duro tanto a rotura como a fatiga. Así, el menor contenido de fase metálica en la calidad L22 conlleva una menor susceptibilidad a fatiga, pero acompañada de una mayor sensibilidad de fatiga a la presencia de entallas. Una observación similar, pero invirtiendo los factores, puede inferirse de la respuesta mecánica evaluada para la calidad M23. En este contexto, la calidad M22 exhibe un comportamiento intermedio, y entonces resulta ser la microestructura óptima, si las consideraciones críticas de diseño vienen dadas en función de la resistencia a fatiga en presencia de concentradores de tensiones.

#### AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido parcialmente financiado por el Ministerio Español de Ciencia e Innovación (MAT2009-14461) y la Direcció General de Recerca del Comissionat per a Universitats i Recerca de la Generalitat de Catalunya (CIEFMA - Grup de Recerca Consolidat 2009SGR 1285). Adicionalmente, D. Coureaux y A. Góez desean agradecer las becas concedidas por la Agencia Española de Cooperación Internacional para el Desarrollo y la Generalitat de Catalunya - Comisionado del Fondo Social Europeo, respectivamente.

#### REFERENCIAS

- COLLINS J.A. (1981), Fatigue testing procedures and statical interpretations of data. Fatigue of metals in mechanical design. *John Wiley and Sons, New York, USA*.
- DAVIS J.R. (1995), Tools Materials. ASM Specialty Handbook, *ASM International, Materials Park, OH, USA*.
- EXNER H.E. (1979), Physical and chemical nature of cemented carbides. *Int. Met. Rev.* 24, 149-173.
- LLANES L., TORRES Y., ANGLADA M. (2002), On the fatigue crack growth behavior of WC-Co cemented carbides: Kinetics description, microstructural effects and fatigue sensitivity. *Acta Mater.* 50, 2381-2393
- ROEBUCK B., ALMOND E.A. (1988), Deformation and fracture processes and the physical metallurgy of WC-Co hardmetals. *Int. Mater. Rev.* 33, 90-110
- ROEBUCK B., MADERUD C. J., Morell R. (2008), Elevated temperature fatigue testing of hardmetals using notched testpieces, en *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 26, 19-27.

- SAILER T., HERR M., SOCKEL H.G., SCHULTE R., FELD H., PRAKASH L.J. (2001), Microstructure and mechanical properties of ultrafine- grained hardmetals. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 19, 553-559.
- SERGEJEV F., PREIS I., HUSSAINOVA I., KÜBARSEPP J. (2008), Fatigue mechanics of TiC-based cemented carbides. *Proc. I MechE - Part J: J. Eng. Tribol.* 222, 201-209.
- TORRES Y., ANGLADA M., LLANES L. (2001), Fatigue mechanics of WC-Co cemented carbides. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 19, 341-348.
- UPADHYAYA, G.S. (1998), Cemented Tungsten Carbides: Production, Properties and Testing. *Noyes Publications, New Jersey, USA.*
- YOUNG W.C. (1989), Roark's Formulas for Stress & Strain. 6<sup>th</sup> Edition, *McGraw-Hill, New York, USA.*

## **Aplicación de un criterio acoplado de tensión y energía al inicio de una grieta transversal en laminados $[0_m, 90_n]_s$ sometidos a tensión longitudinal**

**I.G. García, V. Mantič, A. Blázquez, F. París**

Grupo de Elasticidad y Resistencia de Materiales, E.T.S. de Ingeniería  
Universidad de Sevilla, Camino de los Descubrimientos s/n. Sevilla. España

### **RESUMEN**

Se presenta un modelo teórico desarrollado para la predicción de la aparición de una grieta en un laminado cruzado simétrico a partir de la aplicación de un criterio acoplado tensional y energético. Como resultado se obtiene una expresión semianalítica sencilla que permite calcular la deformación crítica en función de un número de fragilidad  $\gamma$  y que coincide con las evidencias experimentales disponibles. Así mismo, se demuestra la existencia de un límite inferior para la longitud final de la grieta dependiente solo de propiedades elásticas. Finalmente, como aplicación, se describe un procedimiento experimental para la estimación indirecta de la tenacidad a la fractura transversal de una lámina.

### **1. INTRODUCCIÓN**

La aparición de grietas transversales en la capa central de laminados cruzados simétricos  $[0_m, 90_n]_s$  sometidos a tensión longitudinal es un problema clásico estudiado desde hace décadas. Como se describe en París et al. (2010) este fallo tiene una secuencia bien conocida: Inicialmente aparecen grietas transversales en las capas centrales propagándose hasta la interfase entre capas para luego crecer a través de ésta. Se estudia a continuación el primer paso de los descritos a partir de la aplicación de un criterio acoplado tensional y energético propuesto por Leguillon (2002), inspirado en unos resultados experimentales de este problema, para la obtención de la carga crítica que provoca la aparición abrupta de la primera grieta transversal.

Este criterio se enmarca en el contexto de la Mecánica de la Fractura Finita (MFF) y asume que una grieta de una cierta longitud finita aparece para un nivel de cargas tal que se cumpla simultáneamente que las tensiones asociadas al plano en el que aparecerá la grieta superan un cierto valor crítico y que la aparición de la grieta sea un proceso energéticamente permitido.

La geometría del laminado estudiado es descrita en la Fig. 1. El material de las láminas es elástico lineal y transversalmente isótropo con las propiedades detalladas en la Tabla 1. El laminado se encuentra sometido a un desplazamiento impuesto en sus bordes superior e inferior  $u_y$ , lo que equivale a suponer una deformación  $\varepsilon_{yy}$  promedio aplicada en todo el laminado.

Lámina	$E_{11}$ (GPa)	$E_{22}$ (GPa)	$\nu_{12}$	$\nu_{23}$	$G_{12}$ (GPa)
Vid/Epoxi, Parvizi et al. (1978)	42	14	0,28	0,4	5,83
Carb./Epoxi, París et al. (2010)	141,3	9,58	0,3	0,32	5

Tabla 1: Propiedades de los materiales utilizados.

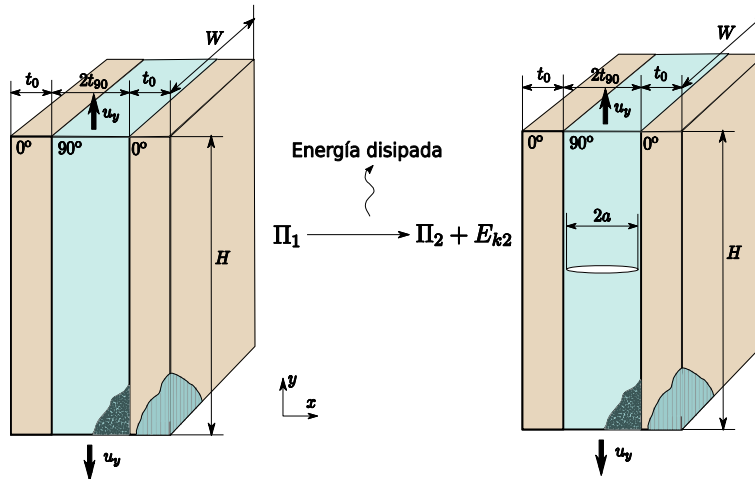


Fig. 1. Esquema del problema

## 2. CRITERIO TENSIONAL

El criterio tensional utilizado asume que una grieta puede aparecer a lo largo de aquellos puntos donde la tensión normal al plano de la grieta supere un cierto valor crítico que se corresponderá en este caso con la resistencia transversal  $Y_t$  de la lámina. Por lo tanto esta condición para las tensiones  $\sigma_{ij}^{(90)}$  en la capa central se expresa como

$$\sigma_{yy}^{(90)}(x) \geq Y_t. \quad (1)$$

Asumiendo las hipótesis de la teoría del laminado, la componente de la tensión  $\sigma_{yy}^{(90)}$  puede suponerse uniforme en la capa central y relacionarse con la deformación impuesta  $\varepsilon_{yy}$  a partir de la siguiente expresión  $\tilde{E}_{22} \cdot \varepsilon_{yy} = \sigma_{yy}^{(90)}$  donde  $\tilde{E}_{22}$  es el módulo de Young aparente de la capa central.  $\tilde{E}_{22}$  está relacionado (ver Mantić et al. (2011)) con el módulo de Young transversal de la lámina  $E_{22}$  por la expresión que aparece en la ecuación (2). La expresión final del criterio impone la siguiente condición sobre  $\varepsilon_{yy}$  normalizada con la deformación transversal crítica de la lámina  $Y_{et} = Y_t/E_{22}$ :

$$\frac{\varepsilon_{yy}}{Y_{et}} \geq \frac{E_{22}}{\tilde{E}_{22}} = \frac{1 - \nu_{12}\nu_{21}}{\nu_{12}\nu_{12} \left(1 + \frac{t_0}{t_{90}}\right) - \frac{t_0}{t_{90}} + \frac{E_{11}}{E_{22}}} \gtrsim 1. \quad (2)$$

## 3. CRITERIO ENERGÉTICO

El balance energético entre los estados anterior y posterior a la aparición de la grieta que se observan en la Fig. 1 se expresa como,

$$\Delta\Pi + \Delta E_k + G_{1c}2\Delta a = 0, \quad (3)$$

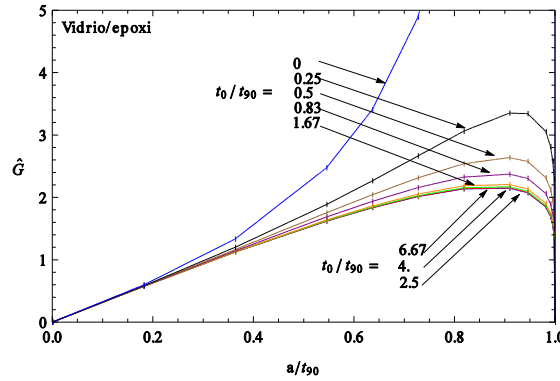
donde  $\Delta\Pi$  es el cambio en energía potencial elástica, que en el caso presente, puede expresarse en función de la tasa de liberación de energía  $G = -\frac{d\Pi}{d2a}$ . El incremento en energía cinética  $\Delta E_k \geq 0$  debido a que se parte de un estado cuasiestático.  $G_{1c}2\Delta a$  representa la energía disipada en la apertura de la grieta, siendo  $G_{1c}$  la tenacidad a la fractura transversal de la lámina y  $2\Delta a$  la longitud de la grieta que aparece. Introduciendo estas expresiones en (3) se llega a,

$$\int_0^{\Delta a} G(a)da \geq G_{1c}\Delta a. \quad (4)$$

La expresión de la tasa de liberación de energía  $G(a)$  en función de la longitud de la grieta se obtiene numéricamente por el Método de los Elementos de Contorno (MEC) (siguiendo Blázquez et al. (2008)). Un análisis dimensional permite reducir la dependencia de  $G$  (ver Mantič et al. (2011) y generalizar los resultados del MEC,

$$G = E_{22} \cdot \varepsilon_{yy}^2 \cdot t_{90} \cdot \tilde{G}(\hat{a}, t_0/t_{90}, \text{Prop. elast.}) \quad (5)$$

donde  $\hat{a} = a/t_{90}$  y  $\tilde{G}$  es calculado por medio del MEC obteniéndose para Vidrio/Epoxi, con las propiedades de la Tabla 1, los resultados que se muestran en la Fig. 2 que son analizados en Blázquez et al (2009), París et al (2010) y Mantič et al. (2011).



**Fig. 2. Resultados del MEC de la tasa de liberación de energía adimensional.**

Así, introduciendo la expresión (5) en (4), despejando  $\varepsilon_{yy}$  y normalizando con  $Y_{et}$  se obtiene la expresión general del criterio energético,

$$\frac{\varepsilon_{yy}}{Y_{et}} \geq \gamma \sqrt{g\left(\Delta\hat{a}, \frac{t_0}{t_{90}}, \text{Prop. elast.}\right)}, \quad (6)$$

donde  $\gamma$  es un número adimensional de fragilidad (ver Mantič (2009) y las referencias presentadas allí) y  $g$  es una función adimensional. Ambos son definidos a continuación,

$$\gamma = \frac{1}{Y_t} \sqrt{\frac{E_{22} \cdot G_{1c}}{t_{90}}}, \quad g\left(\Delta\hat{a}, \frac{t_0}{t_{90}}, \text{Prop. elast.}\right) = \frac{\Delta\hat{a}}{\int_0^{\Delta\hat{a}} \tilde{G} d\hat{a}}. \quad (7)$$

#### 4. CRITERIO ACOPLADO TENSIONAL Y ENERGÉTICO

El criterio acoplado asume que el cumplimiento de los dos criterios enunciados anteriormente forma una condición suficiente. En la Fig. 3 se representan las condiciones impuestas por ambos criterios donde se observa que, separados por un valor umbral de  $\gamma$ :  $\gamma_{th}$ , existen dos escenarios posibles en el acoplamiento de ambos criterios:

- **Escenario A:** Si las curvas del criterio tensional y el criterio energético se cortan, el mínimo valor de la deformación promedio impuesta para el que se cumplen simultáneamente ambos criterios está definido por ese punto de corte. La longitud de la grieta en el instante de su aparición abrupta  $\Delta\hat{a}$  se obtiene, por tanto, de la resolución numérica de la ecuación:

$$\gamma \cdot \sqrt{g\left(\Delta\hat{a}, \frac{t_0}{t_{90}}, \text{Prop. elast.}\right)} = \frac{E_{22}}{\bar{E}_{22}}, \quad (8)$$

y la deformación crítica será igual al valor impuesto por el criterio tensional:  $\frac{\varepsilon_{yy}^{c,A}}{Y_{et}} = \frac{E_{22}}{\bar{E}_{22}}$ .

- **Escenario B:** Para valores de  $\gamma > \gamma_{th}$  las curvas correspondientes a ambos criterios no se cortan como se observa en la Fig. 3. Por tanto la grieta aparecerá cuando se alcance el valor mínimo de  $g$ . Este mínimo, no apreciable en la Fig. 2, puede demostrarse (ver Mantič et al. (2011)) que existe para una longitud de la grieta muy próxima a  $t_{90}$  siendo (como  $g$ ) dependiente de las propiedades elásticas de la lámina. Por tanto, en el escenario B, la longitud de la grieta está fijada por la posición del mínimo de la función  $g$ ,  $\Delta\hat{a}_{min,g}$ , y la deformación crítica será:  $\frac{\varepsilon_{yy}^{c,B}}{Y_{et}} = \gamma \sqrt{g\left(\Delta\hat{a}_{min,g}, \frac{t_0}{t_{90}}, \text{Prop. elast.}\right)}$ .

Así, la expresión de la deformación crítica en función de  $\gamma$  se reduce a dos funciones lineales como se observa en la Fig. 4.

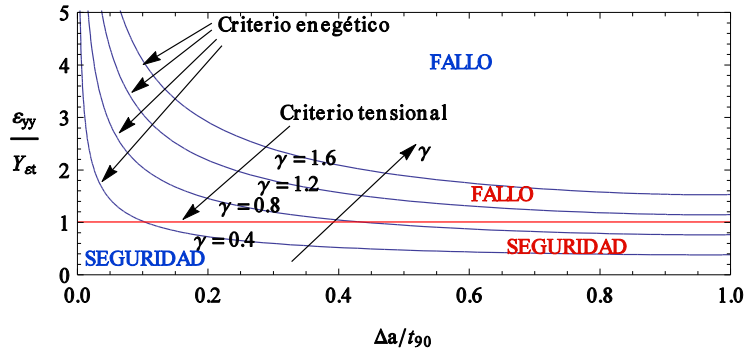


Fig. 3. Acoplamiento de los criterios tensional y energético.

Posteriormente a la aparición de la grieta de longitud finita  $\Delta a$  es posible un crecimiento inestable de la grieta para el mismo valor de la deformación que produjo la grieta mientras  $G(\hat{a}) \geq G_{1c}$ ,  $\hat{a} \geq \Delta\hat{a}$ . Se puede demostrar (ver Mantič et al. (2011)) como consecuencia de resultados teóricos que la longitud de parada de la grieta siempre es mayor o igual  $\Delta\hat{a}_{min,g}$  correspondiente al mínimo de  $g$ .  $\Delta\hat{a}_{min,g}$  que solo depende de las propiedades elásticas, es muy cercano al valor unidad y define un límite inferior para

el valor de la longitud de parada de las grietas, observable en una posterior inspección. Este valor es  $\Delta\hat{a}_{min,g} = 96,41\%$  para el laminado usado en París et al. (2010) lo cual es coherente con la observación de la micrografía de la Fig. 5 izquierda.

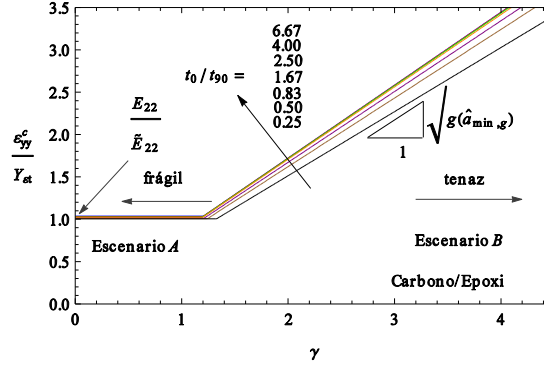


Fig. 4. Deformación crítica en función del número adimensional  $\gamma$

La dependencia de los resultados con  $\gamma$  puede reinterpretarse como un efecto de tamaño con respecto al espesor de la capa central  $t_{90}$  debido a que es el único parámetro geométrico en  $\gamma$ . Definiendo  $t_r = G_c E_{22} / Y_t^2$ , la expresión de los resultados de deformación crítica en función del espesor  $t_{90}$  muestra el efecto de tamaño enunciado como se muestra en la Fig. 5 derecha donde se compara con los resultados experimentales obtenidos por Parvizi et al. (1978) mostrando un excelente acuerdo.

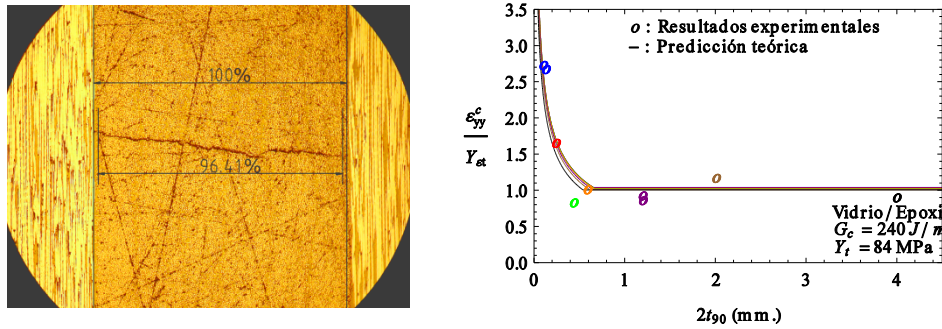


Fig. 5. Confirmación experimental de los resultados

## 5. PROCEDIMIENTO PARA LA ESTIMACIÓN EXPERIMENTAL DE LA TENACIDAD A FRACTURA TRANSVERSAL DE LA LÁMINA

A partir del modelo teórico desarrollado se propone un método experimental indirecto para la obtención de la tenacidad transversal a fractura de láminas de este tipo. Así, como se demuestra y detalla en Mantič et al. (2011), a partir de un ensayo de un laminado  $[0_m, 90_n]_s$ , y verificando que la configuración corresponde al escenario B se obtiene una estimación experimental indirecta de  $G_{1c}$ :

$$G_{1c} = \frac{E_{22} \cdot t_{90} \cdot (\varepsilon_{yy}^c)^2}{g(\Delta\hat{a}_{min,g})}. \quad (7)$$

donde  $E_{22}$  y  $t_{90}$  son conocidos de los ensayos de caracterización y de la inspección previa respectivamente, mientras que  $\varepsilon_{yy}^c$  es el resultado del ensayo y  $g(\Delta\hat{a}_{min,g})$  un valor que puede ser obtenido numéricamente y que solo depende de las propiedades elásticas de la lámina (para laminados geoméricamente semejantes) y que puede ser fácilmente tabulado. Este procedimiento ha sido verificado con los resultados experimentales de Parvizi et al. (1978) mostrando un buen acuerdo con los valores de  $G_{1c}$  medidos de forma directa.

## 6. CONCLUSIONES

Un modelo teórico ha sido desarrollado para la predicción de la aparición de una grieta en la capa central de laminados cruzados simétricos  $[0_m, 90_n]_s$ . En particular se obtiene una expresión muy sencilla para la obtención de la deformación crítica en función del número adimensional de fragilidad,  $\gamma$ , demostrando su utilidad. Esta expresión depende de un valor numérico solo definido por las propiedades elásticas y la configuración del laminado y puede ser calculado por medio del MEC. Los resultados obtenidos muestran un buen acuerdo con los resultados experimentales disponibles en la literatura. Finalmente se presenta un procedimiento experimental indirecto para la estimación de la tenacidad transversal a la fractura con una excelente relación exactitud-simplicidad.

## AGRADECIMIENTOS

Esta investigación fue financiada por la Junta de Andalucía (Proyecto de Excelencia TEP-4051), el Ministerio de Educación (Beca F.P.U. 2009-3968), el Ministerio de Ciencia e Innovación (MAT2009) y el Fondo Social Europeo.

## REFERENCIAS

- BLÁZQUEZ, A., V. MANTIČ, F. PARÍS Y L. MCCARTNEY (2008). Stress state characterization of delamination cracks in  $[0/90]$  symmetric laminates by BEM. *International Journal of Solids and Structures* 45 (6), 1632–1662.
- BLÁZQUEZ, A., V. MANTIČ, F. PARÍS Y N. MCCARTNEY (2009). BEM analysis of damage progress in 0/90 laminates. *Eng. Anal with Boundary Elements* 33, 762–769.
- LEGUILLON, D. (2002). Strength or toughness? a criterion for crack onset at a notch. *European Journal of Mechanics, A/- Solids* 21 (1), 61–72.
- MANTIČ, V. (2009). Interface crack onset at a circular cylindrical inclusion under a remote transverse tensión. Application of a coupled stress and energy criterion. *International Journal of Solids and Structures* 46 (6), 1287–1304.
- MANTIČ, V., I. G. GARCÍA, A. BLÁZQUEZ, Y F. PARÍS (2011). Transverse crack onset in cross-ply  $[0,90]_s$  laminates under tension. Application of a coupled stress and energy criterion. (En preparación).
- PARÍS F., A. BLÁZQUEZ, L. MCCARTNEY, Y V. MANTIČ (2010). Characterization and evolution of matrix and interface related damage in  $[0/90]_s$  laminates under tension. Part I: Numerical predictions. *Composites Science and Technology* 70 (7), 1168–1175.
- PARVIZI, A., K. GARRETT, Y J. BAILEY (1978). Constrained cracking in glass fibre-reinforced epoxy cross-ply laminates. *Journal of Materials Science* 13 (1), 195–201.



## **Estudio del modo mixto de fractura interlaminar en composites, mediante una nueva propuesta de ensayo**

**A. I. Boyano Murillo, A. Arrese, F. Mujika**

Grupo Materiales+Tecnologías, Departamento de Ingeniería Mecánica, Escuela Politécnica de Donostia-San Sebastián, España.

### **RESUMEN**

En el presente trabajo se propone una nueva configuración de ensayo para el análisis del modo mixto de fractura interlaminar de composites. La nueva configuración está basada en el ensayo de flexión de tres puntos, al que se le añade un rodillo entre ambos brazos de la grieta para obtener el modo I o de apertura, además del modo de deslizamiento o modo II. Se expone el desarrollo teórico para obtener las tasas de liberación de energía correspondientes a cada uno de los modos,  $G_I$  y  $G_{II}$ , utilizando como referencia la descomposición de modos de J.G. Williams y aplicando el segundo teorema de Castigliano.

El aspecto más interesante de esta propuesta es que variando el radio del rodillo y la distancia a la que se coloca, se pueden obtener distintas combinaciones de modos de fallo I/II. La descomposición propuesta se aplica al caso de un material de matriz epoxi reforzado con fibra de carbono.



## A modified Brazilian test for the generalized-fracture-toughness determination in multimaterial corners. Numerical and experimental results

D. Vicentini, A. Barroso, J. Justo, V. Mantič, F. París

Group of Elasticity and Strength of Materials, School of Engineering,  
University of Seville, Spain

### ABSTRACT

In the present work, a general procedure for the experimental evaluation of the generalized fracture toughness in multimaterial corners is defined. The proposed method is suitable for closed corners (all material wedges being bonded) having two singular terms in the asymptotic stress representation at the corner tip. For a particular corner configuration, the method finds the load configuration at which one of the singular terms vanishes, thus the main stress contribution being controlled by the other non-vanishing singular term. The experimental test, until failure, using the previously defined load configuration allows the generalized fracture toughness associated to each singular term to be evaluated. The whole procedure has been applied to a bimaterial CFRP-Adhesive bimaterial corner and the generalized fracture toughness values have been obtained. The testing of mixed modes has permitted a failure envelope based on the generalized fracture toughness values at the corner tip to be defined. Previously published results, with different geometries, but involving the same corner, have shown that the failure envelope can predict accurately the failure initiation at these corners.

### 1. INTRODUCTION

The stress and displacement fields in the neighbourhood of linear elastic anisotropic multimaterial corners, assuming 2D elastic state and considering a polar coordinate system  $(r, \theta)$  centred at the corner tip, can be represented by an asymptotic series expansion, with variable separation, see Wieghardt (1907), Williams (1952), Dempsey and Sinclair (1981), Ting (1997) and Barroso *et al.* (2003). Under some simplifying assumptions (e.g. neglecting the possible existence of logarithmic terms) the series expansion for displacements and stresses at a corner tip can be written in the following form:

$$u_{\alpha}(r, \theta) \equiv \sum_{k=1}^n K_k r^{\lambda_k} g_{\alpha}^k(\theta), \quad \sigma_{\alpha\beta}(r, \theta) \equiv \sum_{k=1}^n K_k r^{\lambda_k-1} f_{\alpha\beta}^k(\theta) \quad (\alpha = r, \theta) \quad (1)$$

where  $K_k$  ( $k=1, \dots, n$ ) are the Generalized Stress Intensity Factors (GSIFs),  $\lambda_k$  ( $k=1, \dots, n$ ) are the characteristic exponents ( $0 < \lambda_k < 1$ ,  $1 - \lambda_k$  being the order of stress singularity) and

$g_\alpha^k(\theta)$  and  $f_{\alpha\beta}^k(\theta)$  ( $k=1,\dots,n$ ) are the angular shape functions for displacements ( $g_r^k(\theta), g_\theta^k(\theta)$ ) and stresses ( $f_{rr}^k(\theta), f_{\theta\theta}^k(\theta), f_{r\theta}^k(\theta)$ ), respectively. The angular shape functions  $g_\alpha^k(\theta)$  and  $f_{\alpha\beta}^k(\theta)$  are normalized according to Pageau *et al.* (1996). Unlike the well defined test standards for the experimental determination of fracture toughness values for cracks in homogeneous isotropic materials ( $K_{IC}$ , and  $K_{IIC}$  respectively for the symmetrical and unsymmetrical cases), the lack of symmetries in the stress fields in general configurations of anisotropic multimaterial corners, makes difficult to develop a general procedure for the generalized-fracture-toughness determination in corners of this kind. In this work, the evaluation of  $\lambda_k$ ,  $g_\alpha^k(\theta)$  and  $f_{\alpha\beta}^k(\theta)$  is based on a general analytical procedure proposed in Barroso *et al.* (2003) which applies for linear elastic generalized plane strain states, without any limitation in the number and nature of linear elastic materials. The evaluation of  $K_k$  is based on a numerical procedure (Barroso *et al.* 2011), which has proved to be accurate in most difficult cases with multiple singularities.

The aim of the present work is to propose a general procedure for the generalized fracture toughness determination in 2D multimaterial anisotropic closed corners having two singular terms. With two singular terms, the evaluation of generalized fracture toughness  $K_{kC}$  ( $k=1,2$ ) is based on the possibility of isolating each singular term with a particular external load distribution. The procedure presented here is only valid for closed corners (with all materials wedges perfectly bonded, without any external boundaries, sometimes referred to as cross-points) and is based on a novel modified configuration of the Brazilian test geometry (introduced almost simultaneously by Carneiro, 1943, and Akazawa, 1943). The multimaterial corner tip is placed at the centre of the disk and the disk is loaded in compression in the diametric direction at any generic point along the external perimeter, the procedure being obviously only valid for closed corners. For a practical illustration of the procedure in the field of composite materials, it has been applied to a particular CFRP-epoxy bimaterial closed corner. The experimental results and failure envelope, based of critical values of the GSIFs, are also presented. Previously published results of different geometries having, locally, the same corner configuration have shown to agree with the predictions of the failure envelope.

## 2. DESCRIPTION OF THE TEST PROCEDURE

Figure 1a shows an example of an adhesively bonded joint between a composite laminate and an aluminium plate containing three different multimaterial closed corners. In particular, Figure 1b shows a 90° wedge of a unidirectional carbon fibre layer, with the fibre in the  $x$  direction, bonded to a 270° wedge of adhesive. The bimaterial corner configuration, shown in Figure 1b, will be the one chosen for the application of the numerical procedure and experimental testing. In particular, the procedure consists in the application of a compressive loading to a specimen like the one shown in Figure 1b, at any generic position of the external perimeter, and the evaluation of the corresponding generalized fracture toughness values of the two singular modes (critical values of GSIFs  $K_1$  and  $K_2$ ) for each loading angle  $\alpha$ , which is schematically depicted in

Figure 1c. The experimental testing until failure at loading angles  $\alpha_1$  (where  $K_I=0$ ) and  $\alpha_2$  (where  $K_2=0$ ) allow the evaluation of the critical values of  $K_2$  and  $K_I$ , respectively, which will be defined in what follows as  $K_{2C}$  (for the test at  $\alpha_1$ ) and  $K_{IC}$  (for the test at  $\alpha_2$ ). The evaluation of such values is obtained by substituting the experimental failure load in the linear elastic simulation of the Brazilian disk (by means of a FEM model).

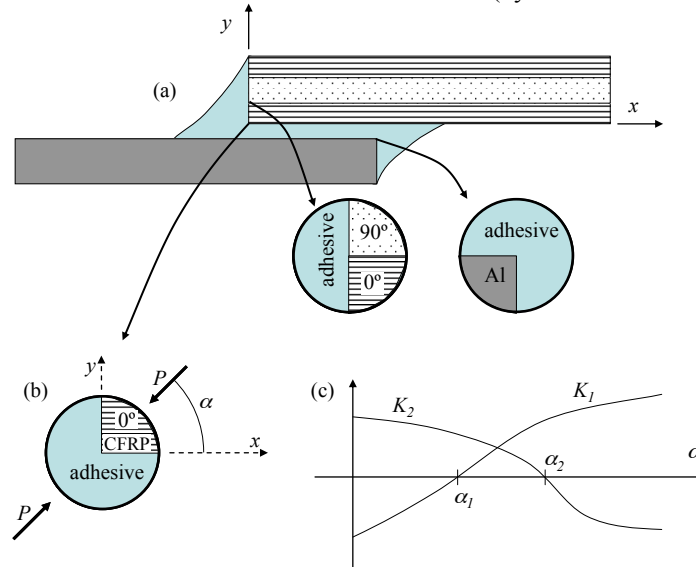


Fig. 1. Schematic representation of the procedure for isolating the singular terms.

### 3. APPLICATION TO A REAL BIMATERIAL CORNER

The previously introduced procedures will be applied for the bi-material corner shown in Figure 1b. The calculation of the orders of stress singularities and angular shape functions in (1) can be obtained by the well-known techniques, see for example Ting (1997), Barroso *et al.* (2003), Hwu *et al.* (2003) and Yin (2003) among others. In particular, the procedure by Barroso *et al.* (2003) has been used in the present work. The mechanical properties of the carbon/epoxy unidirectional lamina (AS4/8552), modelled as an orthotropic material, are:  $E_{11}=141.3$  GPa,  $E_{22}=E_{33}=9.58$  GPa,  $G_{12}=G_{13}=5.0$  GPa,  $G_{23}=3.5$  GPa,  $\nu_{12}=\nu_{13}=0.3$ ,  $\nu_{23}=0.32$ , whereas the isotropic elastic properties of the epoxy adhesive (FM-73M.06) are  $E=3.0$  GPa,  $\nu=0.35$ . The values of the three smallest non-trivial characteristic exponents are ( $\lambda_1=0.763236$ ,  $\lambda_2=0.889389$ ,  $\lambda_3=1.106980$ ). The angular shape functions can also be computed from the semianalytic expressions given by Barroso *et al.* (2003).

The GSIFs have been standardized following the procedure by Pageau *et al.* (1996) giving rise to expressions of the angular shape functions which fulfil the condition

$$f_{\theta\theta}^k \Big|_{\theta=0^\circ} = (2\pi)^{\lambda_k-1} \quad (k=1,2,3), \text{ in order to have } \sigma_{\theta\theta} \Big|_{\theta=0^\circ} = \sum_{k=1}^3 \frac{K_k}{(2\pi r)^{1-\lambda_k}}.$$

The GSIFs  $K_k$  ( $k=1,2,3$ ) for the particular corner under study have been extracted from FEM results using the postprocessing procedure by Barroso *et al.* (2011). In this procedure, the determination of  $K_k$  is based on the minimization of the sum of quadratic differences between the analytical series expansion (1) and numerically computed displacements at common bonded interfaces ( $\theta=0^\circ, 90^\circ$ ) by a simple and robust least squares technique. Any other available technique could be used for evaluating the GSIFs. The normalized values, according to Pageau *et al.* (1996), of the GSIFs associated to the two singular terms ( $K_1, K_2$ ) for  $0^\circ < \alpha < 180^\circ$  are shown in Figure 2, where it can be observed that  $\alpha \approx 13^\circ$  and  $\alpha \approx 60^\circ$  are the test configurations at which  $K_2$  and  $K_1$  respectively vanish.

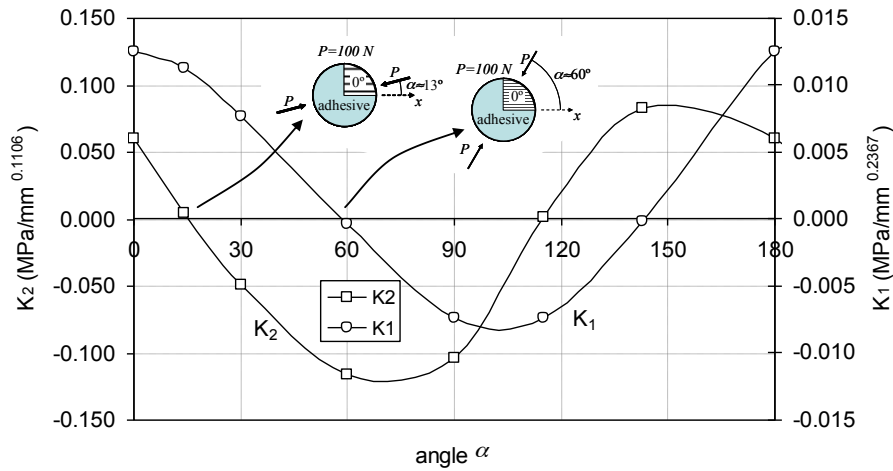


Fig. 2. Standardized values of  $K_1$  and  $K_2$  vs the loading compression orientation  $\alpha$ .

#### 4. EXPERIMENTAL RESULTS

The samples were prepared for the application of the compression load which should be distributed along a small flat area at both sides, as usually recommended in the standard Brazilian test to avoid premature failure (Wang and Xing, 1999). The samples were tested in compression. Values of  $K_k$  ( $k=1,2,3$ ) were evaluated numerically (by FEM) for a compression value of  $P=100$  N, a radius  $R=1$  mm and thickness  $t=1$  mm. The experimental results have to be properly scaled with the data from the real tested specimens by means of the following expression:

$$K_{kC} = \frac{F_u}{t \cdot R \cdot P} K_k^{\text{numerical}(P=100N)} \quad (2)$$

where  $F_u$  is the failure load (in Newtons),  $t$  is the thickness (in mm),  $R$  is the radius (in mm) and  $P=100$  N is the factor of the applied load in the numerical FEM model. Using equation (2) the generalized fracture toughness values  $K_{1C}$  and  $K_{2C}$  can be calculated. Due to the fact that  $K_{1C}$  and  $K_{2C}$  have different units, it is convenient to divide the critical values of  $K_k$  for other load orientations by the mean value of  $K_{kC}$  in order to eliminate these units. In this sense, Figure 3 shows the dimensionless values of critical values of  $K_k$  obtained in all experiments. This representation allows a failure envelope based on the generalized fracture toughness values of the corner to be proposed. The

failure envelope has been defined using the mean values of critical GSIFs  $K_k$  for each loading angle, and linear interpolation between loading angles.

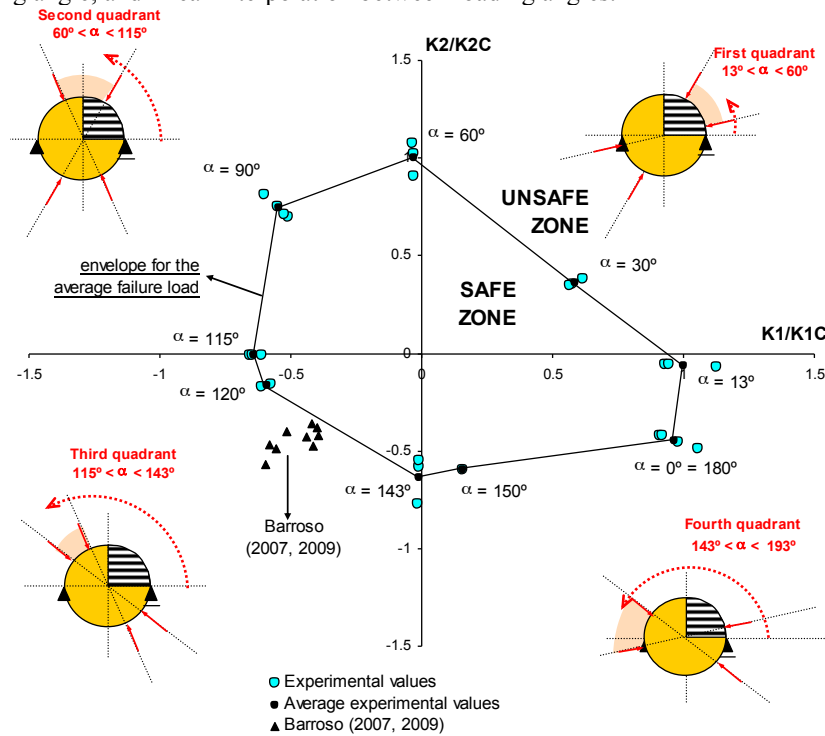


Fig. 3. Failure envelope based on the generalized fracture toughness values.

Additionally, experimental results by Barroso (2007, 2009), testing adhesively bonded double-lap joints with the same local geometry at the end of the overlap zone, in the joint of the unidirectional laminate corner with the adhesive spew fillet, have been included in Figure 3. However, although the results fall outside the failure envelope obtained in the present work, they are very close to it. This result is quite significant as the samples tested in Barroso (2007, 2009), although having the same local corner configuration, are completely different in size, geometry and manufacturing process.

## 5. CONCLUSIONS

In the present work an experimental test procedure has been developed for the generalized-fracture-toughness determination in multimaterial closed corners. The procedure is based on a novel modified configuration of the Brazilian test applied to the corner geometry. The procedure is especially suitable for non-symmetric multimaterial corners involving isotropic and non-isotropic materials and having two stress singularities. The method is able to isolate any of the singular modes, which is not possible with standard tests procedures defined for homogeneous isotropic materials, due to the lack of general symmetries of the local stress states at these corners. The method has been applied to a particular bimaterial corner typically appearing in adhesive joints involving composites, and generalized fracture toughness values  $K_{1C}$  and  $K_{2C}$  have been obtained. With the generalized fracture toughness values, a failure

envelope based on the critical GSIF values has been defined, which can be used as a failure criterion in joints of this type. Previous experimental results already published, involving the same local corner configuration but completely different global geometry, have shown to be in a good agreement with the proposed failure envelope.

#### ACKNOWLEDGEMENTS

This work was supported by Junta de Andalucía and Fondo Social Europeo through the Projects P08-TEP-4071 and P08-TEP-4051, by Ministerio de Ciencia e Innovación through project MAT2009-14022 and also by CAPES Brazilian Ministry of Education (Ms. Daniane Vicentini).

#### REFERENCES

- AKAZAWA, T. (1953). "Méthode pour l'essai de traction de bétons", *Journal of the Japanese Civil Engineering Institute* (1943), republished in French by the *Bulletin RILEM* 16 Paris, p:13-23.
- BARROSO A. (2007). "Characterization of singular stress fields in multimaterial corners. Application to adhesive joints with composite materials", Ph.D. Thesis (in Spanish), University of Seville.
- BARROSO A., GRACIANI E., MANTIČ V. AND PARÍS F. "A least squares procedure for the evaluation of multiple generalized stress intensity factors at 2D multimaterial corners by BEM", *EABE* (submitted for publication) 2011.
- BARROSO A., MANTIČ V. AND PARÍS F. (2003). "Singularity analysis of anisotropic multimaterial corners". *Int. J. Fracture* 119, 1-23.
- BARROSO A., PARÍS F. AND MANTIČ V. (2009). "Representativity of the singular stress state in the failure of adhesively bonded joints between metals and composites", *Composites Science and Technology* 69, 1746-1755.
- CARNEIRO, F.L.L.B. (1943). "A new method to determine the tensile strength of concrete", *Proceedings of the 5th meeting of the Brazilian Association for Technical Rules* 126-129.
- DEMPSEY J. P. AND SINCLAIR G. B. (1981). "On the singular behaviour at the vertex of a bi-material wedge", *Journal of Elasticity* 11, 317-327.
- HWU, C., OMIYA, M. Y KISHIMOTO, K. (2003). "A key matrix N for the stress singularity of the anisotropic elastic composite wedges", *JSME Int. Journal*, Series A, 46, 40-50.
- PAGEAU S. P., GADI K. S., BIGGERS JR. S. B. AND JOSEPH P. F. (1996). "Standardized complex and logarithmic eigensolutions for n-material wedges and junctions", *Int. J. Fracture* 77, 51-76
- TING, T. C. T. (1997). "Stress singularities at the tip of interfaces in polycrystals", *Damage and Failure of Interfaces*, Rossmannith (ed.), Balkema, Rotterdam, 75-82.
- WANG, Q.Z. AND XING, L. (1907). "Determination of fracture toughness  $K_{IC}$  by using the flattened Brazilian disk specimen for rocks", *Eng. Fract. Mech.* 64 (1999) 193-201.
- Wieghardt K. "Über das spalten und zerreißen elastischer körper", *Z Math Phys* 55, 60–103.
- WILLIAMS M. L. (1952). "Stress singularities resulting from various boundary conditions in angular corners of plates in extension", *J. App. Mech.* 19, 526-528.
- YIN, W. L. (2003). "Anisotropic elasticity and multi-material singularities", *Journal of Elasticity* 71, 263-292.



## **Comportamiento tribológico de poli(butilen tereftalato) reforzado con fibra de carbono obtenido mediante Resin Transfer Moulding**

**C. Caro, A. Agirregomezkorta, M. Sarrionandia, W. Tato, J. Aurrekoetxea**  
Departamento de Mecánica y Producción Industrial, Mondragon Unibertsitatea,  
Loramendi 4, 20500 Mondragón, [jurrekoetxea@eps.mondagon.edu](mailto:jurrekoetxea@eps.mondagon.edu).

### **RESUMEN**

En el presente trabajo se ha caracterizado el comportamiento tribológico (rozamiento y desgaste) en condiciones no lubricadas de un nuevo compuesto de matriz termoplástica (pCBT) reforzado con tejido bidireccional de fibra de carbono. Los resultados se han comparado con los de un compuesto de matriz epoxy. El coeficiente de fricción es menor y la tasa de desgaste es la mitad que la del compuesto de epoxy. Estas mejores propiedades tribológicas se atribuyen al carácter termoplástico del pCBT, que debido al calor que se genera en la zona de contacto, se crea una capa de matriz adherida sobre el pin de acero que ejerce de lubricante sólido.

### **1. INTRODUCCIÓN**

La tribología es la ciencia que trata el diseño, fricción, desgaste y lubricación de superficies en contacto y en movimiento relativo (como en rodamientos o engranajes). Los materiales compuestos, en auge actualmente, están cada vez más relacionados con estas aplicaciones (Friedrich et al. 1995). Con el fin de mejorar las propiedades del contacto, las soluciones adoptadas con más frecuencia son reducir la adhesión entre el par tribológico, así como aumentar la dureza, la rigidez y la resistencia a la compresión (Friedrich et al. 2005). Las fibras de carbono, vidrio o aramida, son comúnmente utilizadas para aumentar la resistencia a fatiga y a tracción del polímero. Las fibras de carbono no sólo ofrecen el máximo aumento de dichas propiedades, sino que además aumentan la conductividad térmica, lo cual es muy importante desde el punto de vista tribológico (Bijwe et al. 2007, Sharma et al. 2009). La rápida evacuación del calor generado en los puntos de contacto impide que la matriz se degrade y que exista delaminación entre distintas capas, además de ayudar a mantener sus propiedades casi intactas. Otra de sus ventajas es que la fibra de carbono está compuesta de distintos planos de carbono, lo que le confiere propiedades autolubricantes. Debido a estas características, los polímeros reforzados con fibra de carbono son utilizados en ambientes no lubricados, para así aprovechar al máximo sus propiedades autolubricantes.

La principal función de la matriz es la de aportar cohesión al sistema, uniendo entre sí los tejidos de fibra de carbono, y proporcionando de esta forma propiedades fuera del

plano al material. Aunque los compuestos de carbono con matriz termoestable son más empleados (sobre todo por su mejor adhesión a la fibra de carbono), hoy en día las matrices termoplásticas se están imponiendo debido a su mayor tenacidad, mejor procesado, facilidad de reciclado, vida útil casi infinita, resistencia a la fatiga, etc. Actualmente está prevaleciendo el uso de materiales poliméricos de alto rendimiento en aplicaciones tribológicas, por encima de los materiales típicamente utilizados (POM, PA, PEEK, PBI, PEI) (Sharma et al. 2009).

En los últimos años se están dando grandes avances en el desarrollo de matrices termoplásticas para RTM (Resin Transfer Moulding). Los sistemas de polimerización más frecuentes son la polimerización aniónica por apertura de anillo de las poliamidas (O'Máirtín et al. 2001), y la polimerización aniónica impulsada entrópicamente de los oligoésteres cíclicos (Parton et al. 2005). Las principales áreas en las que se han centrado las investigaciones son los mecanismos de polimerización, la caracterización microestructural y sus propiedades estáticas, pero el estudio del comportamiento tribológico de compuestos termoplásticos reforzados con fibras textiles y polimerizados in situ ha pasado desapercibido.

Este artículo se centra en analizar las propiedades de rozamiento y desgaste de oligómeros cíclicos (butilen tereftalato) reforzados con fibra de carbono, obtenido tras la polimerización del termoplástico ingenieril poli(butilen tereftalato), y los resultados han sido comparados con los de un compuesto epoxy-fibra de carbono.

## 2. MATERIALES, PROCESOS Y TECNICAS DE CARACTERIZACION

### 2.1 Materiales

El prepolímero utilizado en este estudio ha sido el oligómero cíclico butilen-tereftalato (CBT160<sup>®</sup>), suministrado por Cyclics Corporation, y que ya contiene el catalizador de polimerización. El compuesto pCBT-fibra de carbono ha sido fabricado mediante RTM asistido por vacío. El prepolímero se inyecta a una temperatura de 266 °C. Una vez finalizada la inyección, el molde se mantiene entre 263 y 267 °C durante 5 minutos, posteriormente se enfría fuera del horno hasta 200°C y después se desmoldea, siendo las velocidades de enfriamiento de 4 °C/min y 8,5 °C/min respectivamente. Este ciclo térmico se denomina no-isotérmico, y se caracteriza porque la polimerización se da por encima de la temperatura de fusión del PBT ( $T_m = 225$  °C) y la cristalización por debajo de la misma. Las probetas obtenidas son cuadradas de 250mm x 250mm, teniendo las probetas de pCBT un espesor de 3,5 mm y las de Epoxy 3,6 mm respectivamente.

El sistema termoestable utilizado en este estudio es una resina Epoxy EPOLAM 5015 y un endurecedor EPOLAM 5014 (suministrado por Axson). La proporción resina/endurecedor es de 100:34 partes en peso. Para eliminar las posibles burbujas de aire formadas al principio de la etapa de mezclado, la mezcla permaneció 10-15 minutos bajo vacío. La resina fue entonces inyectada a baja presión en el molde y se mantuvo 24 horas a 23 °C. Finalmente, el laminado se calentó durante 16 horas a 80 °C.

El refuerzo utilizado para ambos compuestos, el de epoxy y el de pCBT, es un tejido bidireccional de fibra de carbono de alta resistencia con un gramaje de 200 g/m<sup>2</sup> (suministrado por Hexcel, ref. 43199). Cada probeta laminada contiene 12 capas de fibra de carbono. La mayor porosidad del compuesto FC-Epoxy es debida a un mayor

espesor en la zona central. Las propiedades físicas de los materiales obtenidos se muestran en la Tabla 1.

Nombre del compuesto	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Contenido en fibra (vol.%)	Porosidad (vol.%)
FC-pCBT	1,45	40,6	1,772
FC-Epoxy	1,36	37.1	3,324

**Tabla 1. Densidad, contenido en fibra y porosidad de los compuestos utilizados.**

## 2.2. Ensayo tribológico

Los ensayos han sido llevados a cabo en un tribómetro pin-on-disk Microtest MT 60/NI/1000rpm. Los ensayos se han realizado en condiciones ambientales (22 °C y 43 % humedad relativa). Se han seleccionado dos fuerzas normales (30 N y 40 N), una velocidad de deslizamiento de 0,5 m/ y una distancia de 150 m. Bajo estas condiciones se aseguran niveles de desgaste detectables. El pin corresponde a una bola de acero de 3 mm de diámetro, de dureza 62 HRC y rugosidad  $R_a$  0,012. Antes de cada ensayo tanto el pin como las probetas de compuesto se han sumergido en acetona durante 5 min. en un baño ultrasónico. Para cada condición/material se han realizado un mínimo de tres ensayos.

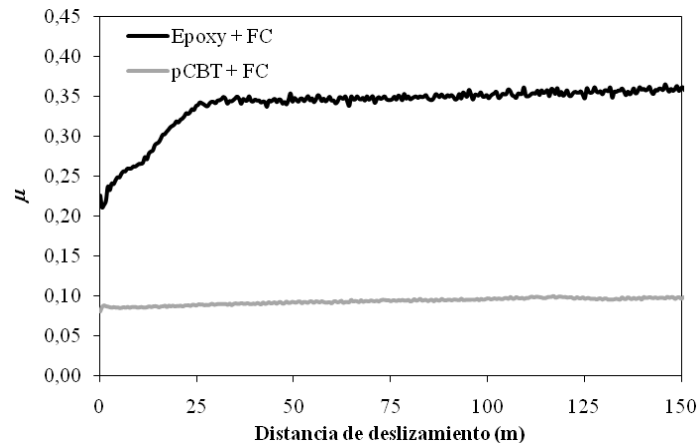
Durante los ensayos se ha medido la fuerza de rozamiento y se ha calculado y representado *in situ* el coeficiente de rozamiento ( $\mu$ ).

Para describir el comportamiento a desgaste se utiliza el coeficiente de desgaste ( $k$ ). Este parámetro se describe como el desgaste volumétrico por unidad de fuerza normal y distancia de deslizamiento. El desgaste volumétrico se ha calculado a partir de la densidad de cada material y de la pérdida de masa medida ~~de~~ en la probeta ensayada, para lo que se ha utilizado una microbalanza OHAUS con una precisión de 0,1 mg.

## 3. RESULTADOS

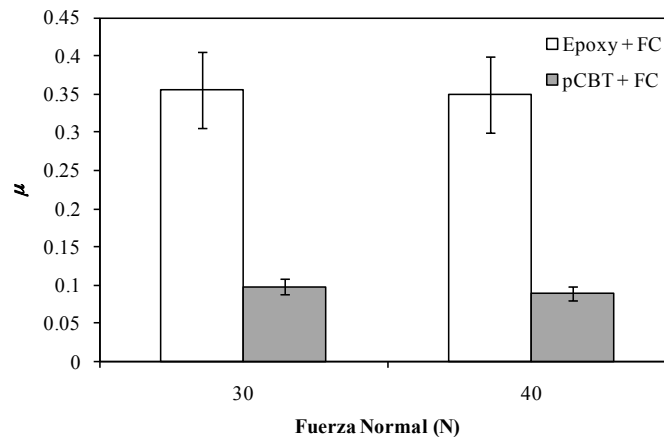
### 3.1. Coeficiente de fricción

La evolución del coeficiente de rozamiento ( $\mu$ ) en función de la distancia de deslizamiento medido bajo una fuerza normal de 40 N para ambos compuestos se representa en la Figura 1. La primera diferencia entre ambos materiales es que el compuesto de pCBT presenta un coeficiente de fricción menor que el de matriz termoestable en todo el rango estudiado. El compuesto de pCBT presenta un valor inicial de  $\mu$  muy bajo (alrededor de 0,01). El rozamiento va aumentando hasta estabilizarse en un valor de 0,09 tras unos 40 m de deslizamiento. En el caso del compuesto de matriz epoxídica, se parte de un valor inicial de  $\mu$  de 0,2. Dicho valor aumenta muy ligeramente en la primera parte de la curva. A partir de unos 45 m el coeficiente de rozamiento aumenta de una manera rápida hasta valores de 0,3. En esta segunda parte de la curva, dicho coeficiente sigue una ligera tendencia al alza.



**Fig. 1. Evolución del coeficiente de fricción ( $\mu$ ) con el tiempo para una carga normal de 40 N para ambos materiales.**

Con el fin de caracterizar las diferencias entre el rozamiento producido en los pares acero/compuesto se tomó el criterio de comparar el valor del coeficiente de rozamiento obtenido al final del ensayo, es decir, tras 150 m de deslizamiento. Los resultados para los dos compuestos y las dos fuerzas normales se presentan en la Figura 2. De estos resultados se deducen dos aspectos del comportamiento de los materiales estudiados. Por una parte el valor de  $\mu$  para los compuestos de epoxy es casi tres veces mayor en todas las condiciones de ensayo estudiadas. Y por otra parte, se aprecia que la fuerza normal, en el rango de valores estudiados para ambos compuestos, no influye en el valor del  $\mu$ .



**Fig. 2. Coeficiente de fricción ( $\mu$ ) estacionario para las tres fuerzas normales.**

Para explicar estas curvas y entender los orígenes de las diferencias entre los dos materiales es necesario basarse en la naturaleza del par de contacto acero/compuesto. En la fase inicial en ambos casos el pin de acero está en contacto con la capa superficial polimérica, y con el transcurso del ensayo ésta va desapareciendo y se van generando

partículas de desgaste. Esto implica que a medida que aumenta la huella de contacto también lo hace  $\mu$ , pero además la naturaleza del par de contacto va cambiando ya que cada vez es mayor la cantidad de fibra sobre la que desliza el pin de acero. Tras 15 m de deslizamiento la huella ya es apreciable y el pin de acero entra en contacto con el tejido de carbono.

Durante la etapa inicial se generan partículas de desgaste que en el caso del pCBT, debido a su naturaleza termoplástica y el calor generado en el contacto, se adhieren en el pin de acero y ejercen un efecto lubricante que justifica el bajo coeficiente de rozamiento. En el caso del compuesto de epoxy las partículas de desgaste de la matriz termoestable no se pueden adherir tan bien, reduciendo el efecto lubricante de las mismas. Esto también tiene una segunda consecuencia, y es que en la zona de contacto entre el pin y el compuesto cada vez hay más partículas de desgaste provenientes de las fibras de carbono, lo que hace que finalmente  $\mu$  se estabilice en un valor final superior. En la segunda etapa de las curvas de rozamiento (ver figura 1), la mejor transferencia de las partículas de desgaste de la matriz de pCBT que se adhieren al pin provoca un valor menor en el coeficiente de rozamiento en comparación con la matriz de epoxy.

### 3.2. Desgaste

Como resultado de los diferentes mecanismos de desgaste, descritos para la justificación del coeficiente de fricción, las consecuencias sobre el desgaste también son diferentes para los dos compuestos (Figura 3). La influencia de la fuerza normal sobre  $k$  es muy similar en ambos compuestos, ya que se duplica al pasar de 30 a 40 N. Las diferencias entre compuestos se encuentran en el nivel de desgaste, ya que en el compuesto de epoxy es casi el doble en todas las condiciones estudiadas. Otro aspecto que avala el mejor comportamiento al desgaste del compuesto de matriz termoplástica es el hecho de que en los ensayos del compuesto de matriz epoxy se ha apreciado un leve nivel de desgaste del pin de acero, inexistente en el compuesto de pCBT. Este aspecto se debe seguramente al mayor contacto entre el pin y las fibras de carbono para el caso de la matriz de epoxy.

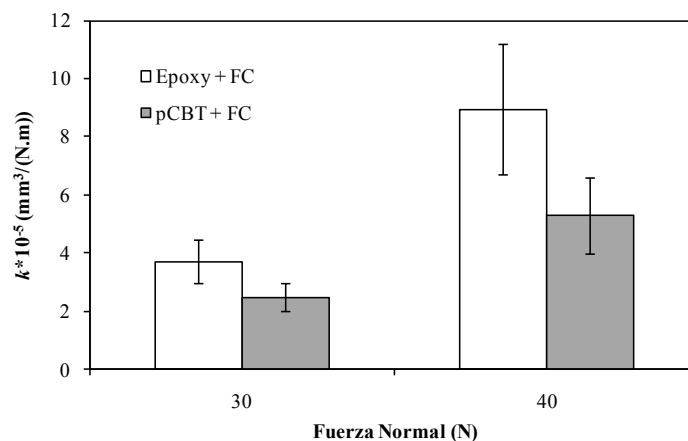


Fig. 3. Tasa de desgaste ( $k$ ) para las tres fuerzas normales.

#### 4. CONCLUSIONES

En el presente trabajo se ha caracterizado el comportamiento de fricción y desgaste de un pCBT reforzado con fibra de carbono. Los resultados, comparados con un compuesto de matriz epoxy, demuestran que el nuevo compuesto obtenido mediante RTM presenta unas buenas propiedades tribológicas. El coeficiente de fricción es menor que el del compuesto convencional, lo que se justifica por el carácter termoplástico del pCBT, lo que unido al calor generado en la zona de contacto, permite que las partículas de desgaste se adhieran al pin de acero y ejerzan un efecto lubricante. Por último, la tasa de desgaste del compuesto de pCBT es la mitad que la del compuesto de epoxy.

#### AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer al Departamento de Industria del Gobierno Vasco la financiación recibida (proyecto ACTIMAT, IE 10-272).

#### REFERENCIAS

- BIJWE J., RATTAN R. (2007). Influence of weave of carbon fabric in polyetherimide composites in various wear situations. *Wear*, 263, pp. 984–991.
- FRIEDRICH K., LU Z., HAGER A.M. (1995). Recent advances in polymer composites' tribology. *Wear*, 190, pp. 139–144.
- FRIEDRICH K., ZHANG Z., SCHLARB A.K. (2005). Effects of various fillers on the sliding wear of polymer Composites. *Compos. Sci. Tech.*, 65, pp. 2329–2343.
- LEE H.G., HWANG H.Y., LEE D.G., Effect of wear debris on the tribological characteristics of carbon fiber epoxy Composites. *Wear*, 261, pp. 453–459.
- O'MÁIRTÍN P., McDONNELL P., CONNOR M.T., EDER R., O'BRÁDAIGH C.M. (2001). Process investigation of a liquid pa-12/carbon fibre moulding system. *Compos. Part A*, 32, pp. 915–923.
- PARTON H., BAETS J., LIPNIK P., GODERIS B., DEVAUX J., VERPOEST I. (2005). Properties of poly(butylene terephthalate) polymerized from cyclic oligomers and its composites. *Polymer*, 46, pp. 9871–9880.
- SHARMA M., RAO I.M., BIJWE J. (2009). influence of orientation of long fibers in carbon fiber–polyetherimide composites on mechanical and tribological properties. *Wear*, 267, pp. 839–845.

## **Utilización del Polietilén Tereftalato reciclado (PET-r) en el sector del juguete**

**R. Navarro, F. Parres, V. Domenech, I. Rico**

Departamento de Ingeniería Mecánica y de Materiales,  
Escuela Politécnica Superior de Alcoy, Pl. Ferrándiz y Carbonell, s/n ;  
03801 Alcoy (Alicante) - SPAIN

### **RESUMEN**

El objetivo principal que plantea el presente trabajo, es aumentar las posibilidades de reutilización del Polietilén Tereftalato (PET), de modo que pueda utilizarse en el sector juguetero en piezas fabricadas mediante el proceso de inyección.

Para hacer posible la utilización del PET reciclado de botellería en la fabricación de piezas del sector juguetero, se realizan modificaciones a nivel de formulación de material y de parámetros de proceso. Dichas modificaciones van dirigidas a realizar una compatibilización del PET con sus contaminantes más habituales con la intención de recuperar en la medida de lo posibles las propiedades mecánicas del material original.

### **1. INTRODUCCIÓN**

El reciclado de los materiales plásticos es un tema de especial interés en la sociedad actual. El consumo de plásticos ha sufrido un enorme incremento en los últimos años, especialmente a partir de los años 80. Paralelamente a este incremento en el consumo, se han ido generando grandes cantidades de residuos.

Entre los materiales poliméricos que más interés han despertado en la industria del reciclado se encuentra el Polietilén Tereftalato. Este hecho queda reflejado en la evolución de las cifras de consumo de los últimos tiempos [1].

Existe en el mercado una importante oferta de residuos de PET provenientes de envases elaborados mediante el proceso de inyección-soplado. Recuperar estos residuos mediante reciclado mecánico es una de las líneas de investigación más interesantes en la actualidad [2].

Por norma general, el residuo de PET presenta contaminación en forma de Polietileno, el cual procede de los tapones de las botellas. La incompatibilidad entre ambos materiales se traduce en un importante deterioro de las propiedades mecánicas [3].

En el presente trabajo se plantea la caracterización del sistema de mezclas PET-HDPE y posteriormente la adición de SEBS como compatibilizador de modo que nos permita recuperar alguna de las propiedades mecánicas

## 2. EXPERIMENTAL

### 2.1 Materiales

Para el estudio de este tipo de sistema se ha utilizado un PET virgen fabricado por SABIC (BC-112) específico para la fabricación de envases mediante el proceso de inyección-soplado. El segundo componente del sistema es un Polietileno de alta densidad fabricado por BP (Rigidex HD5211EA) específico para inyección de taponería. Como compatibilizador, se ha empleado un SEBS fabricado por API (Megol SV).

### 2.2 Equipos utilizados

Las mezclas propuestas se han preparado en una extrusora de doble husillo para asegurar una correcta dispersión entre los componentes de la mezcla. Para ello se ha utilizado una extrusora corrotatoria de la marca COLLIN modelo ZK 25, de 25 mm de diámetro de husillos i relación longitud-diámetro de 24 .

A partir de dichas mezclas, se han obtenido probetas normalizadas de tracción e impacto. Dichas probetas se han inyectado en máquina de inyección marca Mateu&Sole modelo Meteor 270/75.

## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 3.1 Sistema PET-HDPE

Después de realizar un estudio de las preformas y tapones existentes en el mercado para la fabricación de envases, se decide emplear como contenido máximo de HDPE el 30% en peso.

Se han realizado ensayos de tracción e impacto para observar la evolución de las propiedades mecánicas del sistema a medida que añadimos mayores proporciones de HDPE al PET.

	Tensión de rotura (MPa)	Alarg.rotura (%)	Energía de impacto (kJ m <sup>-2</sup> )
PET	58.51	146.4	3.94
HDPE	18.11	225.10	5.06
Mezcla 5% HDPE	53.54	100.94	2.44
Mezcla 10% HDPE	47.94	31.72	2.25
Mezcla 20% HDPE	39.78	3.40	1.19
Mezcla 30% HDPE	24.71	2.76	1.00

**Tabla 1. Propiedades mecánicas de las mezclas de PET-HDPE.**

Las propiedades mecánicas de por sí importantes para el diseño y cálculo de piezas, adquieren especial relevancia cuando se trata de descubrir el comportamiento de una mezcla de polímeros incompatibles.



En el presente caso, se produce la aparición de dos fases en la mezcla, ocasionando cambios generalizados en las propiedades mecánicas, las cuales dependen en gran medida de la cohesión que tengan ambas fases entre sí, así como de la relación en peso que haya entre ambos polímeros.

Estudiando la evolución de los valores de la Tensión de Rotura, podemos decir que con la adición de HDPE, produce una constante disminución de los valores hasta alcanzar el valor de 24,71 MPa para la mezcla con un 30% de HDPE.

En el caso del Alargamiento a la Rotura, se puede observar que añadiendo un 5% de HDPE, los valores que se obtienen son muy similares a los del PET virgen, produciéndose un acusado descenso de los valores para proporciones de carga superiores, llegándose a alcanzar deformaciones prácticamente nulas para las mezclas de 20 y 30% de HDPE.

En último lugar, y tras analizar la influencia que tiene el HDPE en la capacidad de absorción de impactos de las mezclas, observamos como los valores de Energía de Impacto obtenidos descienden de manera progresiva a medida que incrementamos la proporción de HDPE.

El comportamiento mecánico general observado en las mezclas nos muestra el comportamiento típico de los sistemas de mezcla formados por materiales incompatibles.

### 3.1 Sistema PET-HDPE-SEBS

Para el estudio de este sistema ternario partimos de la mezcla de PET con un 30% de HDPE ya que es el caso más desfavorable que se puede encontrar durante el proceso de reciclado de envases de PET.

El componente añadido al sistema es un SEBS el cual es químicamente compatible con gran parte de los polímeros polares entre los que se encuentra el PET. El contenido máximo añadido al sistema binario ha sido el 30% ya que es la proporción máxima del componente minoritario de la mezcla. Del mismo modo que en el anterior apartado, se han realizado ensayos de tracción e impacto para observar la evolución de las propiedades mecánicas del sistema terciario a medida que añadimos distintas proporciones de SEBS.

	Tensión de rotura (MPa)	Alarg.rotura (%)	Energía de impacto (kJ m <sup>-2</sup> )
0% SEBS	24.71	2.76	1.00
2.5% SEBS	30.95	3.41	1.19
5% SEBS	32.87	4.00	1.31
10% SEBS	34.60	4.53	1.75
20% SEBS	37.98	5.25	2.18
30% SEBS	44.52	6.16	2.69

**Tabla 2. Propiedades mecánicas de las mezclas de en función del contenido de SEBS.**

Estudiando la evolución de los valores de la Tensión de Rotura, podemos decir que con la adición del SEBS se recuperan en gran medida los valores originales del PET alcanzando para la mezcla del 30% de SEBS un valor de 42.52 MPa.

En el caso del Alargamiento a la Rotura, se puede observar que los valores alcanzados sin ser muy significativos, son claramente superiores a los de la mezcla de partida.

Finalmente, tras estudiar la influencia que el SEBS ejerce sobre la capacidad de absorción de impactos de las mezclas, observamos como los valores de Energía de Impacto obtenidos son claramente superiores a los de la mezcla de partida, alcanzándose para la mezcla del 30% de SEBS, valores muy similares a los del PET.

#### **4. CONCLUSIONES**

Los resultados obtenidos en el presente trabajo nos muestran en primer lugar la incompatibilidad existente entre el PET y el HDPE, produciéndose una pérdida generalizada en las propiedades mecánicas de las mezclas, especialmente en cuanto a las propiedades mecánicas dúctiles.

La adición de SEBS ha permitido una recuperación generalizada de las propiedades mecánicas respecto a los materiales de partida. En especial, se han recuperado en gran medida los valores de Tensión de Rotura y Energía de Impacto en las mezclas con altos contenidos de SEBS.

#### **AGRADECIMIENTOS**

Al VIDI de la Universitat Politècnica de Valencia por la ayuda concedida al proyecto “Utilización del polietileno tereftalato reciclado (PET-R) en el sector del juguete”, Ref. 003-306 dentro del programa Primeros Proyectos de Investigación (PAID 06-10).

#### **REFERENCIAS**

- [1] N. TORRES, J. J. ROBIN AND B. BOUTEVIN. (2000) Study of thermal and mechanical properties of virgin and recycled poly(ethylene terephthalate) before and after injection molding, *European Polymer Journal* 36,2075 .
- [2] F. AWAJA AND D. PAVEL. (2005) Recycling of PET, *European Polymer Journal* 41,1453 .
- [3] S. HAMZEHLLOU AND A. A. KATBAB. (2007) Bottle-to-bottle recycling of PET via nanostructure formation by melt intercalation in twin screw compounder: Improved thermal, barrier, and microbiological properties, *Journal Of Applied Polymer Science* 106,1375 .

## Curvatures in laminated composites $[90-\theta/-\theta]_T$ due to hygrothermal effects

M.A. Cantera, J.M. Romera, I. Adarraga, F. Mujika

Grupo Materiales+Tecnologías, Departamento de Ingeniería Mecánica, Escuela Politécnica de Donostia-San Sebastián, España.

### ABSTRACT

This work evaluates the influence of the length to wide ratio, namely Aspect Ratio (AR) on curvatures at room temperature due to hygrothermal residual stresses in  $[90-\theta/-\theta]_T$  / laminated composites,  $\theta$  ranging from 0 to 45 in 15° increments. Experimental values of the curvatures are compared with the predictions of CLPT and FEM. coordinates of reference-points of the same deformed plate are measured modifying the AR from 1 to 2,4,8,16 by cutting the initial plate into two similar rectangular plates.

In the present work squared plates of prepreg T300 carbon fibre reinforced with Hexcel epoxy resin F593  $[90/0/4]_T$  layup were cured at 180°C in hot press machine. Squared plates with stacking sequence  $[(90-\theta)4/-\theta 4]_T$ ,  $\theta$  ranging from 0 to 45° in 15° increments have been obtained from  $[90/0/4]_T$  by cutting with a diamond saw at  $\theta$  degrees. Dividing a squared plate into two similar pieces, rectangular plates with AR=2 are obtained, and repeating this procedure several times, specimens with AR=4, 8, 16 are obtained from the same plate. The thickness of each layer was measured with an optical microscope, considering mean values for theoretical calculations. The stress free temperature  $T_{sf}$  was experimentally determined.

On each plate a reference grid sized 10 x 10mm was drawn and it was put in a flat surface being stable with two edges simply supported, one clamped and the other free. The x, y z coordinates of the points marked were measured by a three dimensions measuring machine. This data were used to calculate the deflections, slopes and curvatures on every point by using length increments  $\Delta x$ ,  $\Delta y$ . Experimental values of curvatures  $\kappa_x$ ,  $\kappa_y$ ,  $\kappa_{xy}$  were compared with the predictions of CLPT and FEM using conventional shell elements. Deflections, slopes and curvatures of the selected points were compared between plates with different AR. The curvature of the plate is not all uniform over the length or the width of the plate. The CLPT gives mean values of curvature without taking into account the Aspect Ratio. When AR is bigger than 8, the specimen can be considered more like a beam rather than a plate.



## **Determinación de la resistencia a compresión transversal de composites de fibra larga mediante flexión de tres puntos de laminados $[90_m/0_n]$**

**N. Carbajal, G.A. Vargas, A. Arrese, F. Mujika**

Departamento de Ingeniería Mecánica, Grupo de investigación  
'Materials+Technologies', Universidad del País Vasco/Euskal Herriko Unibertsitatea,  
España.

### **RESUMEN**

Se presenta una nueva configuración para medir la resistencia a compresión transversal de laminados unidireccionales mediante flexión de tres puntos. Se han elegido laminados de la forma  $[90_m/0_n]$  para obtener fallo debido a tensiones de compresión transversal. Se han calculado las tensiones mecánicas y térmicas mediante la Teoría Clásica de Vigas. Para conseguir la configuración óptima se ha maximizado la relación entre la máxima tensión de compresión en la capa de  $90^\circ$  y la máxima de tracción en la capa de  $0^\circ$ . Se han ensayado hasta rotura laminados con distintos espesores y luces. El daño encontrado en la zona de compresión concuerda con el encontrado en la revisión bibliográfica en ensayos de compresión transversal.

### **1. INTRODUCCIÓN**

Lowe (1996) estudió el comportamiento a compresión transversal de T300/914 carbono/epoxi a diferentes temperaturas y velocidades de carga. Para ello utilizó el utillaje de compresión Celanese y laminados de 24 láminas con diferentes longitudes de ensayo. Para longitudes grandes el fallo ocurría de una forma prematura e irregular y para longitudes cortas la rotura aparecía de una forma más regular con un ángulo de  $34^\circ$  respecto al eje longitudinal, lo cual concordaba con el Criterio de Mohr. Los valores de resistencia a compresión transversal de la matriz eran menores que los del composite.

En este trabajo se propone la flexión de tres puntos de laminados cruzados  $[90_m/0_n]$  para la determinación de la resistencia a compresión transversal.

### **2. APROXIMACIÓN ANALÍTICA Y CONFIGURACIÓN ÓPTIMA**

El desarrollo analítico se ha basado en las mismas hipótesis utilizadas para determinar la resistencia a compresión longitudinal (Carbajal y Mujika). De esta forma se han obtenido las tensiones máximas de compresión en la capa de  $90^\circ$   $\sigma_x^{90M}$  y de tracción en la capa de  $0^\circ$   $\sigma_x^{0M}$

$$\begin{aligned}\sigma_x^{90M} &= \frac{E_T m_x}{b_{xx}^2 - a_{xx} d_{xx}} \left( b_{xx} + \frac{h}{2} a_{xx} \right) \\ \sigma_x^{0M} &= \frac{E_L m_x}{b_{xx}^2 - a_{xx} d_{xx}} \left( b_{xx} - \frac{h}{2} a_{xx} \right)\end{aligned}\quad (1)$$

Donde

$$\begin{aligned}a_{xx} &= h E_L [1 - r_T (1 - \phi)] \\ b_{xx} &= \frac{h^2 E_L}{2} [r_T (1 - r_T) (1 - \phi)] \\ d_{xx} &= \frac{h^3 E_L}{12} [(3r_T - 6r_T^2 + 4r_T^3)\phi + (1 - 3r_T + 6r_T^2 - 4r_T^3)]\end{aligned}\quad (2)$$

Siendo  $E_T$  y  $E_L$  los módulos transversal y longitudinal respectivamente,  $m_x$  el momento flector por unidad de longitud,  $a_{xx}$ ,  $b_{xx}$  y  $d_{xx}$  los coeficientes de rigidez,  $\phi = \frac{E_T}{E_L}$ ;  $r_T = \frac{h_T}{h}$ ;  $h_T$  el espesor de la capa de  $90^\circ$  y  $h$  el espesor total.

La relación entre la máxima tensión de compresión  $\sigma_x^{90M}$  y de tracción  $\sigma_x^{0M}$  se obtiene a partir de (1) y (2)

$$f(r_T, \phi) = \frac{\sigma_x^{90M}}{\sigma_x^{0M}} = -\phi \frac{(1 - \phi)r_T^2 - 1}{(1 - \phi)r_T(2 - r_T) - 1} \quad (3)$$

Según (3) la relación entre las máximas tensiones mecánicas en las capas de  $90^\circ$  y  $0^\circ$  es función de los parámetros  $\phi$  y  $r_T$ . Una vez que se elige un material,  $\phi$  queda fijado y entonces  $f$  es sólo función de  $r_T$ . Imponiendo la condición de que la relación de tensiones sea máxima, se obtiene la relación óptima de espesores de las dos capas

$$\left( \frac{\partial f}{\partial r_T} \right)_\phi = 0 \Rightarrow r_T = \frac{1 - \sqrt{\phi}}{1 - \phi} \quad (4)$$

Siendo  $m$  y  $n$  el número de láminas en las capas de  $90^\circ$  y  $0^\circ$  respectivamente, cuando se conoce la relación óptima de espesores, la relación óptima entre el número de láminas es

$$\frac{m}{n} = \frac{r_T}{1 - r_T} \quad (5)$$

Sustituyendo la relación óptima de espesores (4) en (3) se obtiene la relación óptima entre las máximas tensiones en las respectivas capas

$$\left| \frac{\sigma_x^{90M}}{\sigma_x^{0M}} \right| = \sqrt{\phi} \quad (6)$$

La Figura 1 muestra la variación de la relación entre las máximas tensiones en función de  $r_T$  para diferentes valores de  $\phi$ .

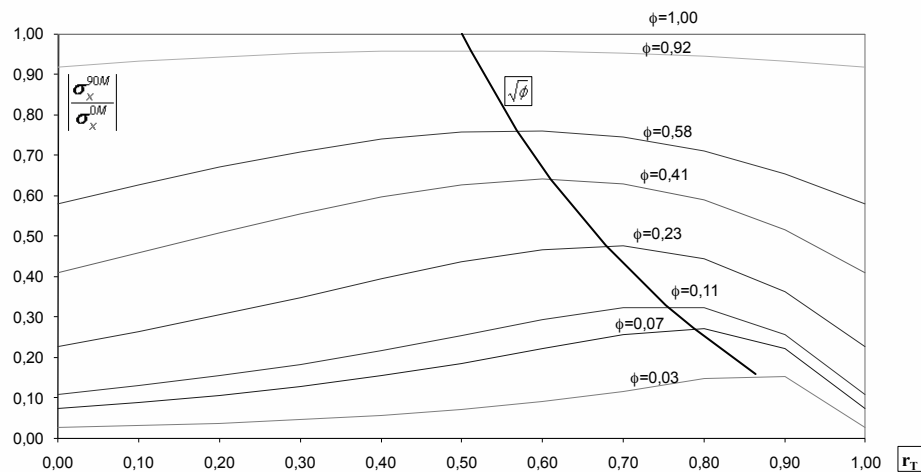


Fig. 1. Variación de la relación de  $|\sigma_x^{90M}/\sigma_x^{0M}|$  en función de  $r_T$  y  $\phi = E_T/E_L$ .

Además para el valor óptimo de  $r_T$ , el eje neutro de deformación longitudinal mecánica  $\epsilon_x^M$  está situado en la frontera que separa la capa de  $90^\circ$  de la de  $0^\circ$ .

A partir de (6) se obtiene la condición necesaria para alcanzar el valor de resistencia a compresión transversal  $Y_c$  antes que el valor de resistencia a tracción longitudinal  $X_t$

$$\phi > \left( \frac{Y_c}{X_t} \right)^2 \quad (7)$$

Por lo tanto, los materiales que no satisfacen (7) no podrán ser ensayados de acuerdo al método propuesto. La Tabla 1 muestra las propiedades mecánicas de diferentes materiales (Daniel 2006). Según (7) todos los materiales de la Tabla 1 pueden ser ensayados por el método propuesto.

Material	$E_T$ (GPa)	$E_L$ (GPa)	$Y_c$ (MPa)	$X_t$ (MPa)	$\phi = \frac{E_r}{E_L}$	$\left(\frac{Y_c}{X_t}\right)^2$	$\phi > \left(\frac{Y_c}{X_t}\right)^2 ?$
Boron/aluminium (B4/6061-Al)	137 (19,9)	235 (34,1)	157 (22,8)	1373 (199)	0,58	0,01	Sí
Silicon carbide /aluminium (SCS2/6061-Al)	118 (17,1)	204 (29,6)	285 (41,4)	1462 (212)	0,58	0,04	Sí
E-Glass/epoxy	10,4 (1,50)	41 (6,0)	128 (18,6)	1140 (165)	0,25	0,01	Sí
S-Glass/epoxy	11,0 (1,60)	45 (6,5)	158 (22,9)	1725 (250)	0,24	0,01	Sí
Boron/epoxy (B5.6/5505)	21,7 (3,15)	201 (29,2)	125 (18)	1380 (200)	0,11	0,01	Sí
Carbon/epoxy (AS4/3501-6)	10,3 (1,50)	147 (21,3)	228 (33)	2280 (330)	0,07	0,01	Sí
Carbon/PEEK (AS4/APC2)	8,7 (1,27)	138 (19,9)	196 (28,4)	2060 (300)	0,06	0,01	Sí
Kevlar/epoxy (Aramid 49/epoxy)	5,5 (0,8)	80 (11,6)	158 (22,9)	1400 (205)	0,07	0,01	Sí
Carbon/epoxy (IM6G/3501-6)	9,0 (1,30)	169 (24,5)	215 (31)	2240 (325)	0,05	0,01	Sí
Carbon/polymide (IM7/PETI-5)	9,65 (1,40)	151 (21,9)	255 (37)	2120 (307)	0,06	0,12	Sí

**Tabla 1. Propiedades mecánicas e idoneidad del método para diferentes materiales**

### 3. PARTE EXPERIMENTAL Y RESULTADOS

El material utilizado en la parte experimental ha sido T6T/F593, un composite de fibra de carbono/matriz epoxi cuyas propiedades se pueden ver en la Tabla 2.

$E_T$ (GPa)	$E_L$ (GPa)	$G_{LT}$ (GPa)	$\nu_{LT}$	$\alpha_L$ ( $^{\circ}\text{C}^{-1}$ )	$\alpha_T$ ( $^{\circ}\text{C}^{-1}$ )	$\Delta T$ ( $^{\circ}\text{C}$ )
8 ( $\pm 0$ )	108 ( $\pm 2$ )	4	0,3	$-2,81 \cdot 10^{-7}$	$3,61 \cdot 10^{-5}$	-155

**Tabla 2. Propiedades mecánicas y térmicas de T6T/F593**

Teniendo en cuenta los valores  $E_T$  y  $E_L$  de la Tabla 2,  $\phi = 0,077$  y la relación óptima de espesores según (4) es  $r_T = 0,78$ , lo que corresponde a una relación óptima del número de láminas  $m/n = 3,54$  según (5). Y la relación óptima entre tensiones máximas es según (6) 0,277. Teniendo en cuenta que la variación respecto a la relación óptima entre tensiones es menos de un 1%, se han fabricado laminados con  $m/n = 3$  y 4.

Las Figuras 2 y 3 muestran los perfiles de deformación longitudinal  $\epsilon_x$ , tensión térmica  $\sigma_x^T$ , tensión mecánica  $\sigma_x^M$  y tensión total  $\sigma_x$  a lo largo del espesor de las muestras [90<sub>9</sub>/0<sub>3</sub>]-30 y [90<sub>20</sub>/0<sub>5</sub>]-40 siendo el número después de la secuencia de apilamiento la luz entre apoyos en mm. El eje neutro correspondiente a deformación longitudinal cero está situado por debajo de la capa de 90°, estando de esta manera la capa de 90° bajo tensiones de compresión y la de 0° bajo tensiones de tracción y compresión.



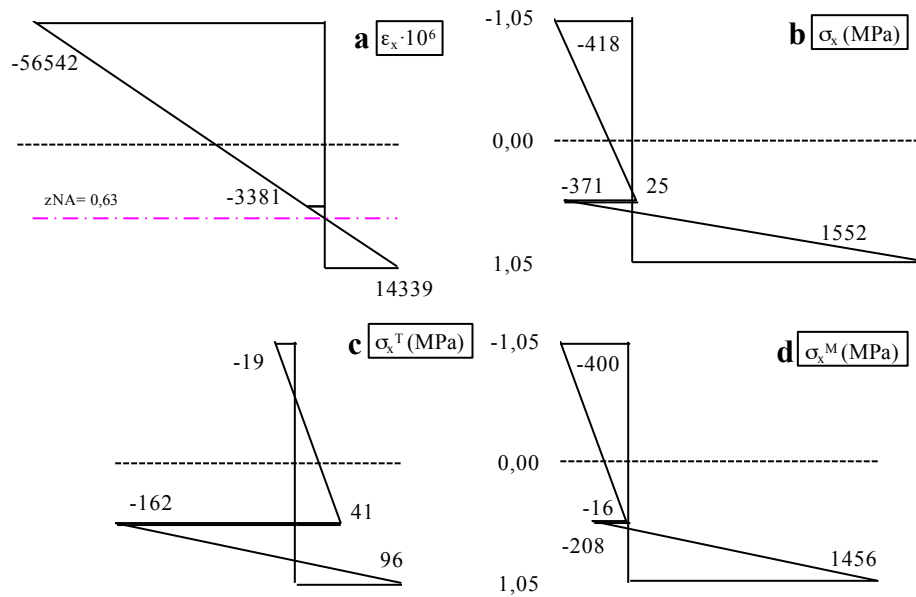


Fig. 2. Variación de deformación  $\varepsilon_x$ , tensión térmica  $\sigma_x^T$ , tensión mecánicas  $\sigma_x^M$  y tensión total  $\sigma_x$  a lo largo del espesor relativa a  $[90_9/0_3]$ ,  $L = 30$  mm

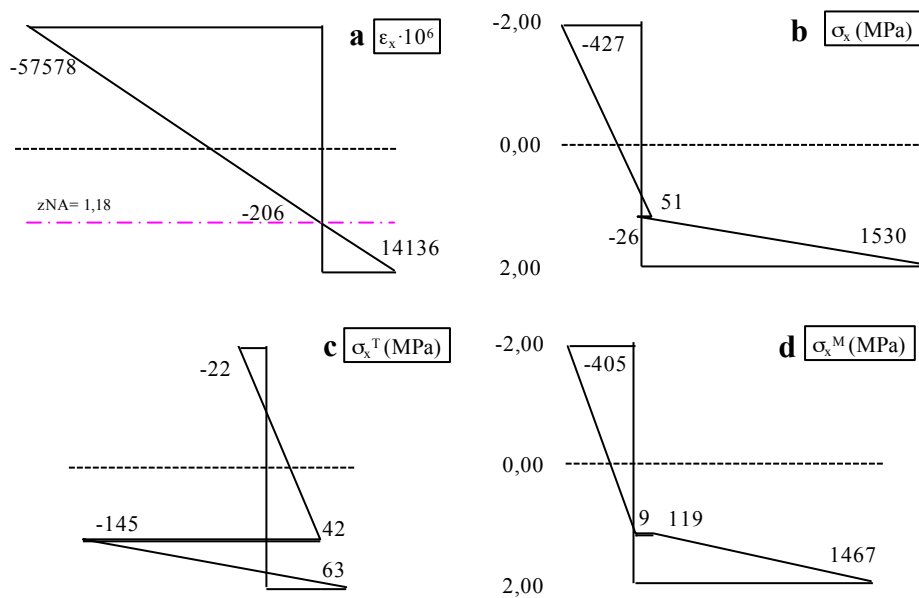
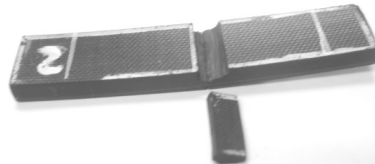


Fig. 3. Variación de deformación  $\varepsilon_x$ , tensión térmica  $\sigma_x^T$ , tensión mecánicas  $\sigma_x^M$  y tensión total  $\sigma_x$  a lo largo del espesor relativa a  $[90_{20}/0_5]$ ,  $L = 40$  mm

La Figura 4 muestra el fallo a rotura obtenido en flexión de tres puntos para la configuración  $[90_{20}/0_5]$  con luz de 40 mm. Este fallo concuerda con las imágenes de fallo a rotura por compresión transversal encontradas en la revisión bibliográfica (Koerber et al., González y LLorca).



**Fig. 4. Rotura a compresión transversal en la configuración  $[90_{20}/0_5]$ ,  $L = 40$  mm**

#### 4. CONCLUSIONES

Se ha obtenido una configuración óptima de laminado cruzado para determinar la resistencia a compresión transversal de laminados de fibra larga mediante flexión de tres puntos. Cuando se utiliza esta configuración óptima la relación entre la mayor tensión de compresión transversal y la mayor de tracción longitudinal es máxima, siendo función de la relación entre el módulo transversal y longitudinal.

La determinación de la resistencia a compresión transversal por este método es sólo posible para los materiales que satisfacen la condición (7) de que la relación entre el módulo transversal y longitudinal debe ser mayor que la relación al cuadrado entre la resistencia a compresión transversal y la resistencia a tracción longitudinal. En el caso del material utilizado en este trabajo, el valor de resistencia a compresión transversal obtenido es mayor que los valores correspondientes a otros materiales carbono/epoxi.

#### AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer la financiación del gobierno Vasco mediante el proyecto de investigación TILAM dentro del programa SAIOTEK 2009.

#### REFERENCIAS

- CARBAJAL, N. Y MUJICA, F. (2009). Determination of longitudinal compressive strength of long fiber composites by three-point bending of  $[0_m/90_n/0_p]$  cross-ply laminated strips. *Polymer Testing*, 28: pp. 618–626.
- DANIEL, I.M. Y ISHAI O. (2006). Engineering Mechanics of composite materials. Oxford University Press.
- GONZÁLEZ C. Y LLORCA J. (2007). Mechanical behavior of unidirectional fiber-reinforced polymers under transverse compression: Microscopic mechanisms and modeling. *Composites Science and Technology*, 67: pp. 2795-2806.
- KOERBER H., XAVIER J., CAMANHO, P.P. (2010). High strain rate characterisation of unidirectional carbon-epoxy IM7-8552 in transverse compression and in-plane shear using digital image correlation. *Mechanics of Materials*, 42: pp. 1004 – 1019.
- LOWE A. (1996). Transverse compressive testing of T300/914. *Journal of Materials science*, 31: 1005–1011.

## **Influencia del contenido de refuerzo y del uso de un polietileno maleado sobre las propiedades de materiales compuestos obtenidos a partir de residuos plásticos de origen agrario y fibras residuales de celulosa**

**C. González-Sánchez, A. Martínez-Aguirre, B. Pérez-García,**

Departamento de Ingeniería Química y Tecnología del Medio Ambiente.

Grupo de Investigación GIPMAC. Universidad de Oviedo, España.

**C. Fonseca-Valero,**

Departamento de Química Industrial y Polímeros. Grupo de Investigación POLCA.

Universidad Politécnica de Madrid, España.

**J. Martínez-Urreaga**

Departamento de Ingeniería Química Industrial. Grupo de Investigación POLCA.

Universidad Politécnica de Madrid, España.

### **RESUMEN**

Este trabajo tiene como objetivo el estudio de la influencia del contenido de refuerzo y del empleo de un agente de acoplamiento (polietileno maleado), sobre las principales propiedades de tracción de materiales compuestos obtenidos utilizando una matriz polimérica reciclada, procedente de residuos plásticos de origen agrario (películas de invernaderos y acolchados) y distintos porcentajes de fibras residuales de celulosa (25, 30 y 35%, en peso). Las materias primas se sometieron a mezclado y amasado en una extrusora de doble husillo. Los ensayos de tracción bajo norma se llevaron a cabo sobre probetas multipropósito obtenidas mediante moldeo por inyección. Los resultados muestran que, prácticamente en todos los casos, a medida que se incrementa el contenido de fibras, se ven mejoradas las propiedades de tracción. Por su parte, la adición del agente de acoplamiento, si bien no da lugar a una mejora de las propiedades absolutas de los materiales, sí parece incrementar la adhesión interfacial.

### **1. INTRODUCCIÓN**

La búsqueda de aplicaciones en las que el uso de plásticos reciclados compense de forma holgada los costes de gestión de los residuos de partida resulta clave para impulsar el reciclaje. En el presente trabajo se aborda la utilización de residuos plásticos reciclados, procedentes del sector agrario (plásticos de invernaderos y acolchados), como matrices de materiales compuestos reforzados con fibras residuales de celulosa. Se pretende así que el aprovechamiento de residuos se una a las conocidas ventajas inherentes a los materiales compuestos con fibras de origen natural, entre las que cabe destacar: su baja densidad, su buena relación propiedades/peso, su bajo coste, los menores requerimientos energéticos en su fabricación, el carácter biodegradable del refuerzo y el carácter neutro de éste en cuanto a emisiones de CO<sub>2</sub>.

El carácter polar de las fibras de celulosa, en contraste con el carácter apolar del polímero empleado como matriz, hace que la compatibilidad entre ambas fases constituya un punto débil de estos materiales. Con el objetivo de mejorar la transferencia de carga entre la matriz y el refuerzo mediante un incremento de la adhesión interfacial, se incorporó un agente de acoplamiento a un grupo de materiales. La presente comunicación se orienta al estudio del efecto que producen, tanto el porcentaje de refuerzo como el empleo de un polietileno maleado, sobre las principales propiedades de tracción de estos materiales compuestos.

## 2. MATERIALES Y MÉTODOS

Como matriz se utilizó una granza comercial, constituida, principalmente, por PEBD (ALFATEN200), suministrada por BEFESA Plásticos, la cual se obtuvo mediante reciclaje de plásticos residuales de origen agrario (películas de invernaderos y acolchados). Como refuerzo se utilizaron fibras residuales de celulosa procedentes del proceso Kraft de producción de pasta de celulosa (ENCE-Navia). Como agente de acoplamiento se utilizó un polietileno maleado comercial (Licocene PE MA 4351 GR, CLARIANT Ibérica). También se adicionó un 0,3%, en peso, de un estabilizante térmico (Irganox B900, CIBA) a todas las formulaciones para minimizar la degradación térmica de la matriz durante el reprocesamiento. Las materias primas se sometieron a mezclado y amasado en una extrusora de doble husillo (BERSTORFF), obteniéndose granzas de materiales compuestos con un 25, 30 y 35%, en peso, de fibras residuales de celulosa con un 1,5%, en peso, de agente de acoplamiento y sin agente de acoplamiento. Como blancos también se obtuvieron granzas de la matriz polimérica pura sin agente de acoplamiento y con un 1,5%, en peso, del mismo. Dichas granzas se alimentaron a una máquina de moldeo por inyección de 450 kN (Mateu & Solé) con objeto de obtener probetas multipropósito (según norma ISO 3167). Las propiedades de tracción se determinaron utilizando una máquina universal de ensayos (mod. 1011, INSTRON) según norma ISO R527. De acuerdo con ésta, se emplearon velocidades de deformación de 1 y 5 mm/min para la determinación del módulo de elasticidad y del resto de propiedades de tracción, respectivamente.

## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Tabla 1 recoge los valores obtenidos (con sus correspondientes desviaciones estándar indicadas entre paréntesis) para las principales propiedades de tracción: módulo de elasticidad ( $E_t$ ), resistencia a carga máxima ( $\sigma_t$ ), alargamiento a la rotura ( $\epsilon_t$ ) y energía a la rotura ( $W_t$ ). De acuerdo con la norma ISO R527, cada valor presentado en la tabla se corresponde con la media obtenida para 6 probetas.

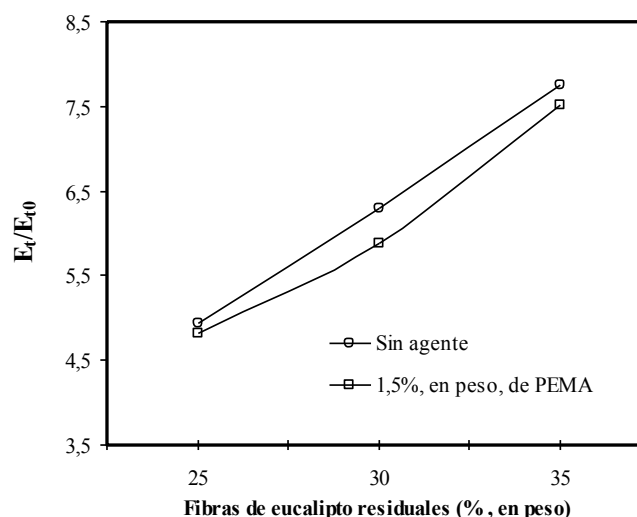
En la Figura 1 se muestran los valores relativos del módulo de elasticidad a tracción del material compuesto con respecto al de la matriz ( $E_t/E_{t0}$ ) frente al porcentaje, en peso, de fibras residuales de celulosa. Se aprecia un notable aumento de los valores a medida que se incrementa el contenido de refuerzo, con una tendencia marcadamente lineal en ambos casos. Este comportamiento da idea de que durante el proceso de mezclado y amasado en la extrusora de doble husillo, el grado de dispersión del refuerzo alcanzado fue adecuado, ya que en caso contrario, la presencia de aglomerados de fibras tendría un efecto negativo sobre el módulo de elasticidad. Con respecto al efecto del agente de

acoplamiento, las diferencias son muy pequeñas, como cabía esperar, puesto que la mejora de la adhesión interfacial no se pone de manifiesto a las pequeñas deformaciones experimentadas por el material en el ensayo de determinación del módulo de elasticidad.

AF200 (%)	Fibra de celulosa (%)	PEMA (%)	TS (%)	E <sub>t</sub> (GPa)	σ <sub>t</sub> (MPa)	e <sub>r</sub> (%)	W <sub>r</sub> (J)
99,7	0	0	0,3	0,119 (0,008)	11,56 (0,55)	121,50 (3,80)	38,30 (1,52)
74,7	25			0,586 (0,015)	18,15 (0,17)	9,86 (0,40)	4,43 (0,28)
69,7	30			0,746 (0,025)	19,61 (0,14)	7,73 (0,32)	3,56 (0,23)
64,7	35			0,918 (0,077)	19,29 (0,55)	6,09 (0,32)	2,75 (0,19)
98,2	0	1,5		0,124 (0,004)	10,96 (0,27)	109,70 (4,30)	34,76 (1,78)
73,2	25			0,598 (0,023)	17,57 (0,12)	10,21 (0,28)	4,50 (0,22)
68,2	30			0,730 (0,018)	18,78 (0,21)	8,07 (0,17)	3,66 (0,15)
63,2	35			0,933 (0,071)	19,47 (0,60)	5,87 (0,67)	2,67 (0,45)

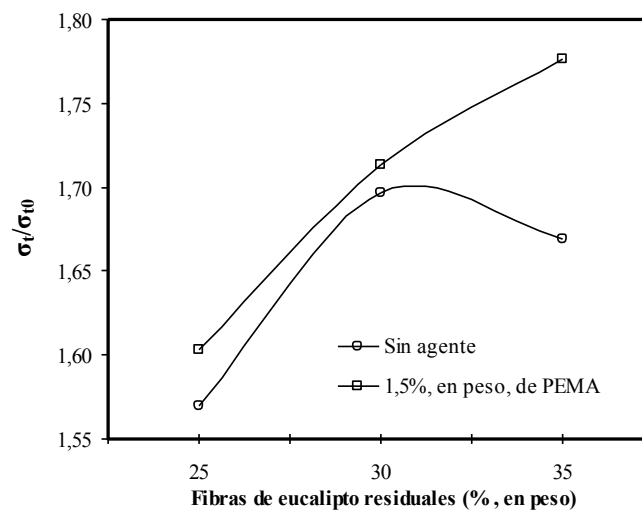
AF200, PEMA y TS hacen referencia a la matriz, al agente de acoplamiento y al estabilizante térmico, respectivamente

**Tabla 1. Principales propiedades de tracción de los materiales compuestos.**



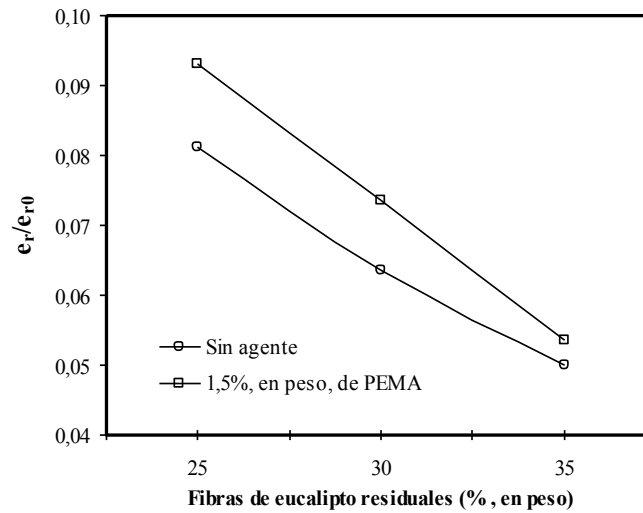
**Fig. 1. Efecto del porcentaje de refuerzo y de la adición de PEMA sobre el módulo de elasticidad a tracción relativo de los materiales compuestos.**

En la Figura 2 se representa la variación de los valores relativos de la resistencia a carga máxima a tracción ( $\sigma_t/\sigma_{t0}$ ) frente al porcentaje, en peso, de refuerzo. Para los materiales compuestos que no incorporan agente de acoplamiento, se observa una reducción en el valor de esta propiedad cuando el contenido de fibras residuales de celulosa se eleva del 30 al 35%, en peso. Este comportamiento podría deberse a una mala dispersión del refuerzo, pero, a la vista de los resultados obtenidos para el módulo de elasticidad, debe descartarse esta hipótesis. Así, una pobre adhesión interfacial podría ser la responsable de la deficiente transferencia de carga entre la matriz y el refuerzo. El aumento de los valores relativos obtenido cuando se incorpora agente de acoplamiento, incluso para el material con un 35%, en peso, de fibras residuales de celulosa parece confirmar este supuesto.



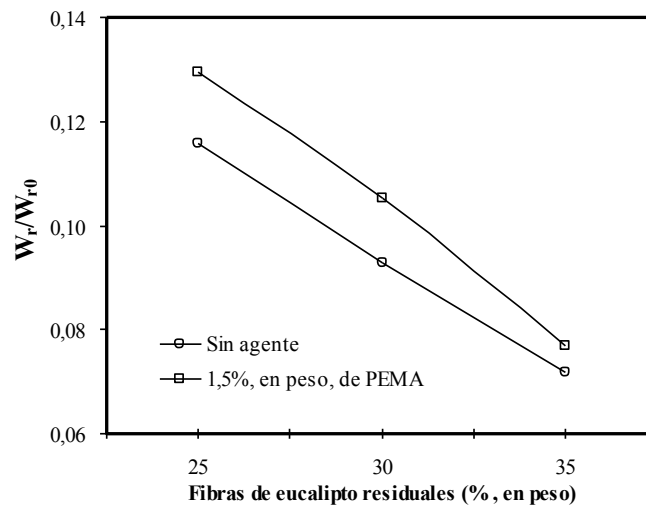
**Fig. 2. Efecto del porcentaje de refuerzo y de la adición de PEMA sobre la resistencia a carga máxima a tracción relativa de los materiales compuestos.**

En la Figura 3 se muestran los valores relativos del alargamiento a la rotura a tracción ( $e_{rt}/e_{rt0}$ ) frente al porcentaje, en peso, de fibras residuales de celulosa. La presencia del refuerzo restringe el movimiento de las macromoléculas del polímero de la matriz, dificultando su orientación en la dirección del esfuerzo. Esto se traduce en una reducción del alargamiento, que se hace más acusada a medida que aumenta el contenido de fibras residuales de celulosa. El agente de acoplamiento tiene un peso molecular medio inferior al de la matriz, lo que produce un efecto plastificante sobre ésta. Esto se traduce en la reducción del alargamiento a la rotura de la matriz, que se evidencia en los valores obtenidos para los materiales sin reforzar. El hecho de que, en presencia de PEMA, los materiales compuestos presenten mayores valores relativos del alargamiento máximo (e incluso mayores valores absolutos, a excepción de los materiales con un 35%, en peso, de refuerzo), constituye una nueva evidencia de que la adhesión interfacial se ha incrementado por efecto del agente de acoplamiento.



**Fig. 3. Efecto del porcentaje de refuerzo y de la adición de PEMA sobre el alargamiento a la rotura a tracción relativo de los materiales compuestos.**

En la Figura 4 se representa la variación de los valores relativos de la energía a la rotura a tracción ( $W_r/W_{r0}$ ) frente al porcentaje, en peso, de refuerzo. Se observa cómo, a medida que aumenta el contenido de refuerzo, la energía que absorbe el material durante el ensayo disminuye, lo que está relacionado con la reducción del alargamiento a la rotura. La presencia del PEMA da lugar a un incremento de los valores relativos de la energía a la rotura. Este comportamiento se debe a que, si bien los valores de la resistencia a carga máxima no muestran variaciones relevantes con la presencia de PEMA, los valores del alargamiento a la rotura se ven incrementados al estar presente el agente de acoplamiento, debido a la mejora de la adhesión interfacial.



**Fig. 4. Efecto del porcentaje de refuerzo y de la adición de PEMA sobre la energía a la rotura a tracción relativa de los materiales compuestos.**

A tenor de todo lo anterior, la presencia del agente de acoplamiento parece ir acompañada de dos efectos contrapuestos. Por un lado, se logra una mejora de la adhesión interfacial, lo que se traduce en una transferencia de carga más efectiva entre la matriz y el refuerzo. Por otro lado, las propiedades de la matriz empeoran debido al efecto plastificante del PEMA, lo que repercute en las propiedades finales de los materiales compuestos. Así, no se aprecian diferencias notables entre los valores absolutos de las propiedades de tracción de los materiales compuestos que contienen el agente de acoplamiento y aquellos que no lo contienen. Debido a ello, y teniendo en cuenta un punto de vista económico, podría considerarse innecesaria la utilización de este tipo de agente de acoplamiento en este tipo de materiales compuestos.

### 3. CONCLUSIONES

1. El uso de fibras residuales de celulosa permite mejorar las propiedades de tracción de materiales compuestos obtenidos utilizando una matriz reciclada procedente de residuos plásticos de origen agrario, lo que podría impulsar el reciclaje de ambos residuos.
2. Los valores de la resistencia a carga máxima a tracción revelan una deficiente adhesión interfacial cuando el contenido de refuerzo es del 35%, en peso.
3. La incorporación de un 1,5%, en peso, de polietileno maleado da lugar a una mejora de la compatibilidad entre la matriz y el refuerzo, pero al mismo tiempo parece inducir un efecto plastificante en la matriz, el cual empeora su resistencia a carga máxima. Debido a estos efectos contrapuestos, no se aprecian diferencias notables entre las propiedades de tracción absolutas de los materiales compuestos que contienen el agente de acoplamiento y aquellos que no lo contienen. Debido a ello, y teniendo en cuenta un punto de vista económico, podría considerarse innecesaria la utilización de este tipo de agente de acoplamiento en este tipo de materiales compuestos.

### AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen encarecidamente a la *Secretaría General para la Prevención de la Contaminación y el Cambio Climático* del **Ministerio de Medio Ambiente** la financiación del Proyecto de ref. MMA07-A462-2007-2-02.7 en el que se enmarca el presente trabajo; al **Gobierno del Principado de Asturias** el apoyo económico a Alvar Martínez Aguirre a través del Programa Severo Ochoa de Ayudas Predoctorales incluido en el Plan de Ciencia, Tecnología e Innovación del Principado de Asturias; y a las empresas BEFESA Plásticos, ENCE-Navia, Clariant Ibérica y Ciba el suministro de las materias primas.



## **Desarrollo de compuestos naturales híbridos lámina de madera/yute-epoxy**

**D. Bengoechea, G. Aretxaga, J. Aurrekoetxea, M. Sarrionandia,**

Departamento de Mecánica y Producción Industrial, Mondragon Unibertsitatea,  
Loramendi 4, 20500 Mondragón

**A. López-Arraiza**

Manufacturing Processes Department, IDEKO-IK4 Technological Centre. Arriaga  
industrialdea, 2, E-20870 Elgoibar, Spain

### **RESUMEN**

En el presente trabajo se propone un nuevo material híbrido (FWL) constituido por láminas de madera y compuesto de epoxy reforzado con tejido de yute. Dichos materiales se pueden fabricar mediante infusión. El comportamiento a flexión y a impacto de los FWLs depende principalmente de la orientación de la veta de la madera, reforzándolo en la dirección longitudinal y debilitándolo en la transversal. La orientación del tejido de yute no tiene influencia sobre el comportamiento a bajas velocidades de deformación, mientras que en impacto si la tiene. Los FWL con fibras a 0/90 presentan mayor capacidad de disipación de energía y resistencia.

### **1. INTRODUCCIÓN**

La industria de los compuestos tiene que afrontar dos retos importantes para responder a las necesidades de la sociedad; reducir los costes de materias primas/procesos de fabricación, y reducir el impacto medioambiental. En los últimos años, impulsado por la necesidad de reducir residuos y el uso de recursos no renovables, la demanda de productos naturales en el sector industrial ha aumentado considerablemente. La síntesis de polímeros a partir de recursos renovables, en vez de los clásicos obtenidos a partir del petróleo, está dando buenos resultados tanto en lo que a prestaciones, como costes y procesabilidad se refiere (Raquez et al. 2010).

Los compuestos reforzados con fibras/partículas naturales, y más las de matriz termoestable, tienen en su fragilidad uno de los mayores inconvenientes estructurales. La hibridación es una estrategia exitosa en el desarrollo de nuevos materiales estructurales. La naturaleza nos muestra el mejor ejemplo del potencial de la hibridación con las conchas de los moluscos (Meyers et al. 2008). Las conchas están básicamente compuestas por una o más fases cerámicas y una mínima cantidad (entre 0,1 y 5%) de proteínas. Estas fases cerámicas, por ejemplo el carbonato cálcico ( $\text{CaCO}_3$ ), son de naturaleza frágil y no servirían de armadura; sin embargo, cuando se combinan con las proteínas para formar una estructura laminar compleja, el biocompuesto resultante presenta unas propiedades mecánicas excepcionales. La tenacidad a la fractura y la resistencia a la tracción del  $\text{CaCO}_3$  monolítico son 20-30 veces menor que la de los biocompuestos de las conchas. Este mismo concepto también se ha empleado en los denominados FML (Fibre-Metal Laminates), que son materiales laminados híbridos,

como el GLARE, constituidos por chapas muy finas de metal y compuestos poliméricos reforzados con fibras (Vlot 2001). Otra forma de mejorar las propiedades del compuesto naturales es la utilización de refuerzos híbridos donde además del refuerzo sostenible se introduce vidrio (De Rosa et al. 2009).

El objetivo de este trabajo es desarrollar un compuesto híbrido laminado en el que se sustituyen algunas láminas de yute por unas de madera (FWL, Fibre Wood Laminates). Este trabajo se centra en el desarrollo de FWL renovables híbridos siendo naturales tanto los refuerzos utilizados como parte de la resina.

## 2. MATERIALES Y TÉCNICAS EXPERIMENTALES

### 2.1 Materiales utilizados

Los materiales utilizados en este trabajo han sido un tejido de yute 0/90 cuyo gramaje es de  $250 \text{ g/m}^2$  y lámina de madera de pino de 0,5 mm de espesor y  $550 \text{ kg/m}^3$  de densidad como refuerzo, y como matriz la resina EPOBIOX<sup>TM</sup> de AMROY, sistema bioepoxy que está constituido en un 70 % de aceites naturales cultivados y cosechados industrialmente tales como, por ejemplo, los residuos epoxificados de aceite de pino, y como agente de curado la amina cicloalifática AMROY CA 35.

### 2.2. Proceso de transformación

Como se muestra en la Figura 1, los tres materiales anteriormente citados se han transformado mediante infusión, fabricándose tres compuestos con diferentes apilamientos de refuerzo.

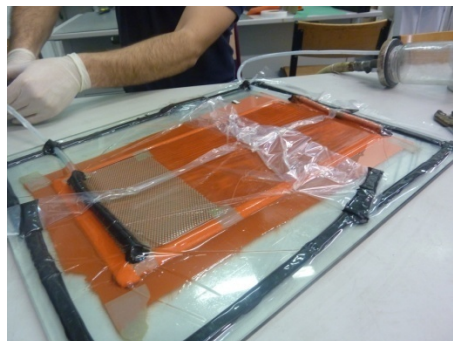
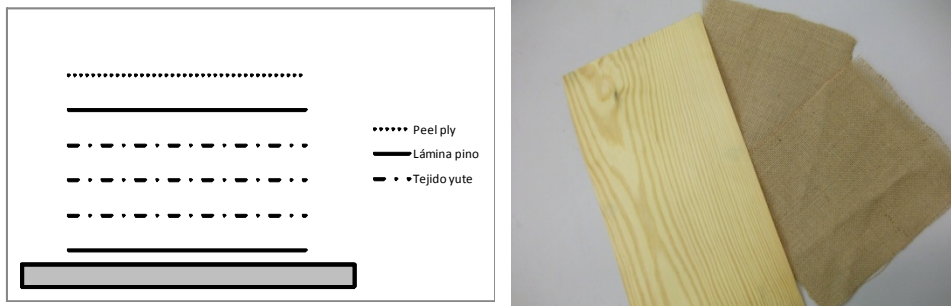


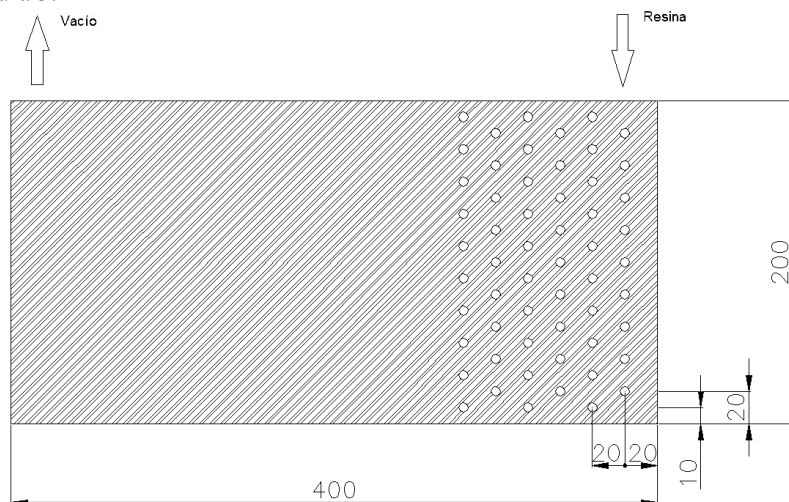
Fig. 1. Infusión de FWL.

Se ha fabricado un compuesto constituido únicamente por tejido de yute (5 capas) y resina epoxy, y compuestos híbridos formados por láminas de madera de pino y tejido de yute en una configuración 2/1 formada por 2 láminas de madera de pino en las capas exteriores y 3 capas de tejido de yute orientadas a 0/90 y  $\pm 45$  en la parte central como se observa en la Figura 2.



**Fig. 2. Configuración 2/1, 2 láminas de madera y tres capas de yute centrales.**

Con el objetivo de reducir la viscosidad de la resina para mejorar el flujo de la misma durante el proceso, se atempera la misma a 40 °C antes de mezclarla con el endurecedor. En el caso de la configuración 2/1 el proceso de infusión convencional no sería adecuado debido a que las láminas de madera disminuyen notablemente la permeabilidad, pudiendo llegar incluso a interrumpir el flujo de la resina en el eje z. Debido a esto se ha planteado realizar una serie de agujeros taladrados de 1 mm de diámetro en la zona del comienzo de la infusión en ambas láminas, como se muestra en la Figura 3.



**Fig. 3. Distribución de agujeros en las láminas de madera.**

De esta forma se ha conseguido una buena permeabilidad, y a su vez se ha obtenido una buena parte de material libre de agujeros para poder ser caracterizado. El compuesto se ha curado a 80 °C durante 2 horas antes de ser desmoldeado.

### 2.3. Caracterización física del compuesto

Se ha caracterizado la densidad de los diferentes compuestos según la norma ASTM 792–91. Y por otra parte, se ha calculado el porcentaje de refuerzo de los compuestos obtenidos mediante diferencia de pesada de los refuerzos utilizados y del compuesto transformado.

#### 2.4. Caracterización mecánica del compuesto

Los compuestos obtenidos se han caracterizado a flexión tres puntos a bajas velocidades de deformación según la norma ASTM D 790-97 y con una velocidad de ensayo de 1,2 mm/min y a altas velocidades de deformación con una energía de 1 J (2,045 kg y 0,98 m/s).

Se han realizado ensayos de los 3 materiales compuestos en las siguientes orientaciones:

- Compuesto de yute con el tejido orientado a 0/90 y a  $\pm 45$
- Híbrido 2/1 con yute orientado a 0/90 y  $\pm 45$  con respecto a la veta de la madera y en dirección longitudinal a la misma.
- Híbrido 2/1 con yute orientado a 0/90 y  $\pm 45$  con respecto a la veta de la madera y en dirección transversal a la veta.

En los ensayos se han registrado curvas fuerza-desplazamiento, y una vez realizados éstos se han calculado la tensión de rotura (1) y el módulo de Young (2).

$$\sigma_R = 3F_R L / 2bd^2 \quad (1)$$

$$E = L^3 m / 4bd^3 \quad (2)$$

siendo:

$\sigma_R$  = Tensión de rotura (MPa)

$F_R$  = Fuerza máxima registrada durante el ensayo (N)

$L$  = Span 50 mm a bajas velocidades de deformación y 60 mm a altas

$m$  = Pendiente de la zona elástica de la curva fuerza-desplazamiento (N/mm<sup>2</sup>)

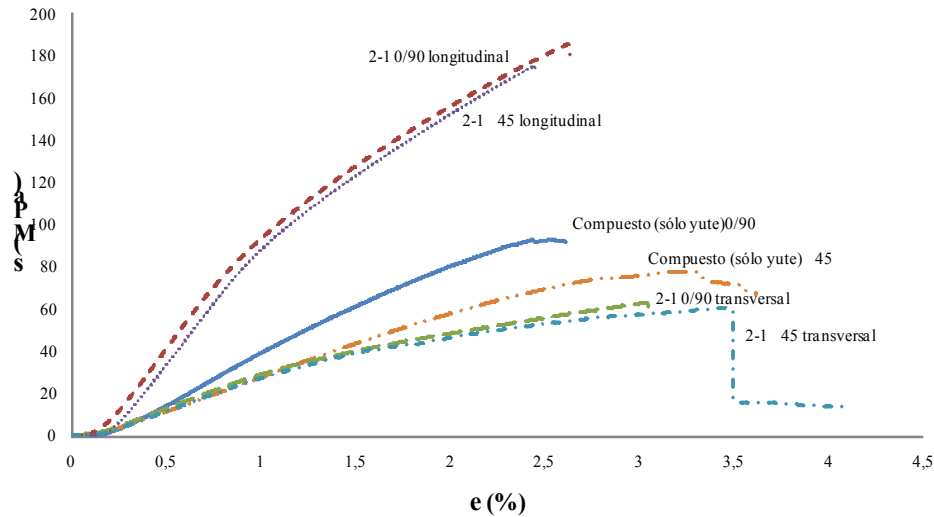
$b$  = Anchura de la probeta (12,7 mm)

$d$  = Espesor de la probeta (4 mm)

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La densidad obtenida para los compuestos fabricados es de  $1209 \pm 8 \text{ kg/m}^3$  para el caso del yute y de  $1172 \pm 24 \text{ kg/m}^3$  para el caso de los híbridos yute/madera. El porcentaje de refuerzo calculado para los tres compuestos obtenidos es de 34% en masa.

Las curvas fuerza-deformación de los compuestos ensayados se pueden ver en la figura 4. El comportamiento a flexión está muy condicionado por la orientación de las vetas de las láminas de madera. Mientras las curvas de los FWL con orientaciones longitudinales están muy por encima de la curva del compuesto de yute, los FWL con orientación transversal están por debajo. Por lo tanto, se puede concluir que el FWL tiene un comportamiento muy anisotrópico, y que mientras que en la dirección longitudinal si tiene un efecto positivo, en la transversal debilita al compuesto. La segunda conclusión importante que se deduce de las curvas de flexión es que la orientación del tejido de yute no influye sobre el comportamiento del FWL.



**Fig. 4. Curvas fuerza-deformación de los compuestos ensayados.**

La Tabla 1 resume los resultados obtenidos de los ensayos de flexión cuasiestáticos. El modulo de elasticidad en la dirección longitudinal del FWL es 2,5 veces mayor que el del compuesto, pero en la dirección transversal el FWL pierde un 27,5%. La comparación de la rigidez en las dos direcciones principales del FWL pone de manifiesto el fuerte carácter anisotrópico, ya que la pérdida de rigidez en la dirección transversal es del 70%. Los resultados de resistencia son similares, ya que en la dirección longitudinal el FWL casi duplica la resistencia del compuesto, pero en la transversal pierde un tercio. La diferencia de resistencia entre las direcciones longitudinal y transversal del FWL es parecida a la de la rigidez.

	$E$ (MPa)	$\sigma_R$ (MPa)
Yute 0/90 - epoxy	$4824 \pm 402$	$95,23 \pm 4,43$
Yute $\pm 45$ - epoxy	$3697 \pm 307$	$78,97 \pm 16,00$
Madera longitudinal / Yute 0/90 - epoxy	$11389 \pm 834$	$185,75 \pm 12,3$
Madera transversal / Yute 0/90 - epoxy	$3498 \pm 445$	$63,54 \pm 4,79$
Madera longitudinal / Yute $\pm 45$ - epoxy	$11305 \pm 674$	$175,05 \pm 9,05$
Madera transversal / Yute $\pm 45$ - epoxy	$3177 \pm 168$	$61,02 \pm 4,61$

**Tabla 1. Resultados de los ensayos de flexión cuasiestáticos.**

La Tabla 2 resume los resultados obtenidos de los ensayos de impacto. Cabe destacar que la fragilidad de los FWL transversales es tan grande que el sistema de adquisición no ha sido capaz de detectar las fuerzas de impacto resultantes. Si se compara la tensión

máxima admisible durante un impacto de los FWLs, se concluye que tanto el que tiene las fibras de yute a 0/90 como a  $\pm 45$  mejoran las prestaciones del compuesto. Por otra parte, y a diferencia de los resultados obtenidos a bajas velocidades de deformación, la influencia de la orientación de la fibra de yute es considerable, ya que a 0/90 la mejora es del 220% en FWL con yute a  $\pm 45$  sólo lo hace en un 170%. Las conclusiones obtenidas para la energía de impacto disipada coinciden con las de la tensión máxima de impacto.

	$\sigma_R$ (MPa)	$E$ (J)
Yute 0/90 - epoxy	$91,93 \pm 4,03$	$0,41 \pm 0,03$
Madera longitudinal / Yute 0/90 - epoxy	$202,42 \pm 7,81$	$0,90 \pm 0,10$
Madera longitudinal / Yute $\pm 45$ - epoxy	$159,83 \pm 14,12$	$0,71 \pm 0,19$

**Tabla 2. Resultados de los ensayos de flexión a altas velocidades.**

#### 4. CONCLUSIONES

En el presente trabajo se ha demostrado que es posible fabricar mediante infusión estructuras híbridas de compuestos reforzados con fibras de yute y láminas de madera. La principal conclusión sobre el comportamiento a flexión de los FWLs es que está muy condicionado a la orientación de la carga con respecto a las vetas de la lámina de madera. Mientras que en la dirección longitudinal tanto la rigidez como la resistencia a bajas velocidades de deformación aumentan, en la dirección transversal disminuyen considerablemente. Otra conclusión importante es el hecho de que la orientación de las fibras de yute no afecta al comportamiento del FWL. Los resultados a impacto han demostrado que la influencia de la orientación de las vetas de la madera influye de la misma manera que a bajas velocidades de deformación, pero la orientación de las fibras de yute sí influyen sobre la resistencia y capacidad de disipación de energía del FWL.

#### AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer al Departamento de Industria del Gobierno Vasco la financiación recibida, programa ETORGAI (IEI09-017) y ETORTEK (IE 10-272).

#### REFERENCIAS

- MEYERS, M.A., CHEN, P.Y., YU-MIN LIN, A., SEKI, Y. (2008). Biological materials: Structure and mechanical properties. *Progr Mater Sci*, 53, pp. 1–206.
- RAQUEZ, J.M., DELEGLISE, M., LACRAMPE, M.F., KRAWCZAK, P. (2010). Thermosett (bio)materials derived from renewable resources: a critical review. *Progr in Poly Sci*, 35, pp. 487–509.
- DE ROSA, I.M., SANTULLI, C., SARASINI, F., VALENTE, M. (2009). Effect of Loading-Unloading Cycles on Impact-Damaged Jute/Glass Hybrid Laminates. *Polym. Compos.*, pp 1879-1887.
- VLOT, A., J.W. Gunnink (eds.) (2001). Fiber Metal Laminates, An Introduction. *Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands*.

## **Nanobiocomposites based on renewable matrices and nanocelluloses**

**S. Fernandes,**

Grupo Materiales + Tecnologías, Escuela Politécnica, Universidad País Vasco/  
Euskal Herriko Unibertsitatea, Donostia - San Sebastián, España; Chemistry  
Department/CICECO, University of Aveiro, Portugal.

**G. Mondragon, I. Algar, A. Arbelaiz, A. Retegi, C. Peña, I. Mondragon,**

Grupo Materiales + Tecnologías, Escuela Politécnica, Universidad País Vasco/  
Euskal Herriko Unibertsitatea, Donostia - San Sebastián, España.

**C. Freire,**

Chemistry Department/CICECO. University of Aveiro, Portugal.

**S. Aucejo**

Instituto tecnológico del embalaje, transporte y logística (ITENE), Valencia, España.

### **ABSTRACT**

This research is focused on a bottom-up analysis to understand the influence of different variables on the preparation and final behavior of nanobiocomposites based on biomass-extracted or synthesized polymeric matrices and cellulose nanofibers/whiskers from both vegetal origine and synthesized through not expansive cultures by using specific bacteria.

Results achieved for different matrix nanobiocomposites will be presented. Chitosan, starch, proteins, vegetal oils and poly(lactic acid) matrices will be reported. The analysis will include the analysis of properties and morphologies of composites made with low and high contents of nano-reinforcements.

Aspects such as interactions between components, transparency, mechanical behaviour, thermal stability, relaxational behaviour, properties in humid ambiances, amongst others will be evaluated for each type of selected polymeric matrices. Potential applications for these new materials will be also discussed including fields as biotechnology and medicine.





## **Desarrollo de un compuesto polietileno-fibra de nopal**

**O. Jiménez Arévalo,**

Área de Aeronáutica, CIATEQ, A.C. Querétaro, México.

**M. Trujillo Barragán,**

Centro de Diseño Mecánico, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional Autónoma de México, D.F. México.

**A. Escamilla Martínez**

Área de Procesos de Manufactura, CIATEQ, A.C. Querétaro, México.

### **RESUMEN**

En el presente trabajo se presenta el desarrollo del proyecto para el aprovechamiento de especies no comerciales del género opuntia (nopal de monte), a fin de evaluar su uso como fuente de fibra natural en la producción de plásticos reforzados, usando para ello fibras procedentes de plantas de la especie opuntia Cardona de la región de Querétaro, México. Se desarrolló el proceso para la obtención y tratamiento de la fibra para su incorporación como refuerzos en una matriz termoplástica de polietileno comercial. Se utilizaron para el desarrollo del proyecto 2 procesos de modificación superficial de las fibras a fin de lograr la compatibilización de la fibra con la matriz, utilizando como referencia fibra sin tratamiento. El primer tratamiento se trató de un baño al 3% de anhídrido maléico durante 10 minutos a 23 °C y el segundo, de una saturación con cera polietilénica de la superficie de la fibra utilizando para ello un sistema de percolación.

Se adicionó la fibra por medio de un extrusor de doble husillo de alimentación lateral y posteriormente se moldearon probetas por inyección con 0, 5, 10 y 15% de fibra en volumen. Se evaluaron las propiedades mecánicas de las diferentes muestras y se le correlacionó con el tratamiento y el porcentaje de fibra, comparando los resultados. Se encontró un reforzamiento marginal debido a las dimensiones de las fibras, pero estableciendo la funcionalidad de los tratamientos usados al mejorar la energía de deformación al momento de la ruptura respecto a las fibras sin tratamiento. Se establece la viabilidad técnica para la obtención de las fibras y su incorporación en materiales de matriz termoplástica.

### **1. INTRODUCCIÓN**

La utilización de plásticos en aplicaciones con mayor exigencia ha llevado al desarrollo y uso de los de los materiales compuestos, los cuales presentan evidentes ventajas respecto a los plásticos comunes. Por otro lado, la necesidad de contar con procesos y productos con menor costo ha hecho que los plásticos sean utilizados de una manera masiva, lo cual ha generado una gran presión sobre el medio ambiente debido a sus tiempos de degradación. Lo anterior ha generado una tendencia a utilizar materiales más amigables con el medio ambiente, llevando a buscar fibras de origen natural con propiedades mecánicas atractivas y que puedan ser usadas ampliamente en la industria

del plástico como refuerzos o bien como carga, siendo las más comunes las de origen vegetal, muchas de ellas son obtenidas como subproducto de cadenas agroindustriales, como el bagazo de caña de azúcar, fibra de agave tequilero, y otras de cultivos dedicados a tal fin, como el cáñamo y el henequén. (Jiménez et al., 2004).

En este marco se desarrolló el proyecto CONACYT-CONAFOR 37708 a fin de valorizar especies no comerciales de nopal, más del 80% de las especies del genero opuntia, por medio del uso de las fibras como refuerzo de material plástico, y permitir de esta forma una explotación como recurso maderable de bosques de nopal o nopal silvestre sin valor comercial en la actualidad, evitando que se estos por cultivos no productivos que solo llevan a la sobrevivencia de las comunidades y que ocasionan pérdida de suelo por erosión.

La gran ventaja de los nopales es su alta resistencia a la sequia y su fácil forma de reproducción por medio de la replantación de cladodios de mediana edad. Estas plantas pueden ser reproducidas en más del 70% del territorio de México, siendo su principal zona de crecimiento de forma silvestre la región comprendida por los estados de Zacatecas, Guanajuato, San Luis Potosí, Coahuila y el sur de Chihuahua, extendiéndose esta zona hacia el sur hasta los estados de Oaxaca y Guerrero y hacia el norte hasta Arizona, lo que conlleva un aprovechamiento potencial del suelo semiárido de gran impacto(Jorge Palacios and Santiago-de-Jesús Mendez, 2008).

## **2. MATERIALES**

Cladodios de Opuntia Cardona en diferentes estadios de desarrollo. de acuerdo a la clasificación de la Tabla 1, optando por los cladodios maduros por tener menor contenido de humedad y mayor contenido de fibra.

Polietileno de Alta Densidad PEMEX EA120160.

## **3. OBTENCIÓN DEL COMPUESTO**

Se realizaron cortes longitudinales en los cladodios para obtener rebanadas a fin de maximizar el área del tejido interno del nopal expuesta a la deshidratación y evitar el corte de fibras y su consiguiente detrimento en sus capacidades de refuerzo. Se redujo el contenido de humedad de los cladodios de 80 ó 95 % a menos del 8% utilizando un deshidratador solar experimental Figura 1.

Con el material seco, se realizó el proceso de molienda para la reducción del mismo, obteniendo con ello la fibra necesaria. Para una primera reducción de los cladodios secos a fin de obtener partículas de tamaño pequeño se utilizó un molino de martillos tipo agrícola. Estas partículas requirieron un segundo paso de molienda a fin de obtener una tamaño de partícula más reducido, para lo cual se utilizó un molino tipo cono de laboratorio, marca PULVEX 200.



**Fig. 1. Tiras de nopal secas después de 8 horas en el deshidratador solar.**

Se caracterizó el tamaño de la partícula obtenida por medio de tamices o cribas, normalizados y numerados dispuestos en orden decreciente en un rot-tap automatizado durante 5 min., en una sola fase, midiéndose el tamaño promedio en microscopía óptica (Figura 2), siendo este de 548.6  $\mu\text{m}$  en base a la distribución entre los tamices 30, 40, 60, y 80 (Tabla 1).



**Fig. 2. Microscopía óptica para la medición del tamaño de la partícula en una muestra de la fibra obtenida.**

**Tabla 3. Distribución granulométrica.**

Tamiz	retenido	factor	Producto	Apertura malla	densidad aparente
	%			$\mu\text{m}$	$\text{Kg/m}^3$
20	1.62	10	16.2	850	278
30	5.79	20	115.8	600	389
40	13.72	30	411.6	425	423
60	17.89	45	805.05	250	502
80	15.23	56.6	862	180	496
100	9.01	70	631	150	480
Base	29.75	300	8925		620
Tamaño de partícula aproximado				548.61 $\mu\text{m}$	

Se utilizaron para el desarrollo del proyecto 2 procesos de modificación superficial de las fibras basados en trabajos de Salgado-Delgado (Salgado-Delgado et al., 2005) y Kenner (Keener, 2004) a fin de lograr la compatibilización de la fibra con la matriz, utilizando como referencia fibra sin tratamiento.

La fibra se sometió a un baño con 5% de Hidróxido de sodio (NaOH) con agitación durante 20 minutos, enjuagando ligeramente con agua normal para retirar los restos de NaOH, dejando secar el material. En el primer tratamiento se introdujo a un baño al 3% de anhídrido maléico durante 10 minutos a 23 °C (temperatura ambiente), posteriormente se escurrió y se secó en una mufla por 36 horas a 60°C. En el segundo tratamiento, se le saturó con cera polietilénica, en una mufla a una temperatura de 60°C durante 24 horas utilizando un sistema de percolación.

Se obtuvo la mezcla de material con una relación de volumen de 15% mediante el uso de una extrusora marca LEISTRIZ de doble husillo con alimentación lateral del Centro Universitario de Ciencias Exactas e Ingeniería de la Universidad de Guadalajara, a fin de obtener pellets de 1.5mm de diámetro por orificio de salida



**Fig. 3. Proceso de tratamiento con cera por medio de dispositivo de percolación.**

#### 4. CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL

Se fabricaron probetas mediante moldeo por inyección las probetas mediante el uso de un molde con cavidades según la norma ASTM D683. Este molde se corrió sobre una inyectora marca DEMAG, ergo tech pro 50-270 (UNAM), ajustando los parámetros del proceso (Arazo, 1999)

Para la obtención de los materiales con 0% y 15% de fibra se utilizaron el material virgen y la mezcla obtenida respectivamente. Para las mezclas con 5% y 10% de fibra se usaron diluciones de la mezcla obtenida en polímero virgen

Como medida indirecta del peso molecular, se realizó la caracterización del índice de fluidez (MFI) de acuerdo al método contenido en la norma ASTM D1238. En la tabla 1 se reportan los valores de índice de fluidez encontrados. En el caso del material con fibras sin tratamiento presenta un valor menor que al material virgen a pesar de las degradaciones propias del proceso. Esto puede atribuirse que al tener un bajo índice de fluidez este polímero tiene una alta viscosidad, lo que implica que la presencia de partículas y fibras en el fundido sirven como elementos que dificultan el flujo al incrementar la fricción entre este y la pared del dado dada la tendencia de segregación entre el polímero y las partículas y fibras no compatibilizadas.

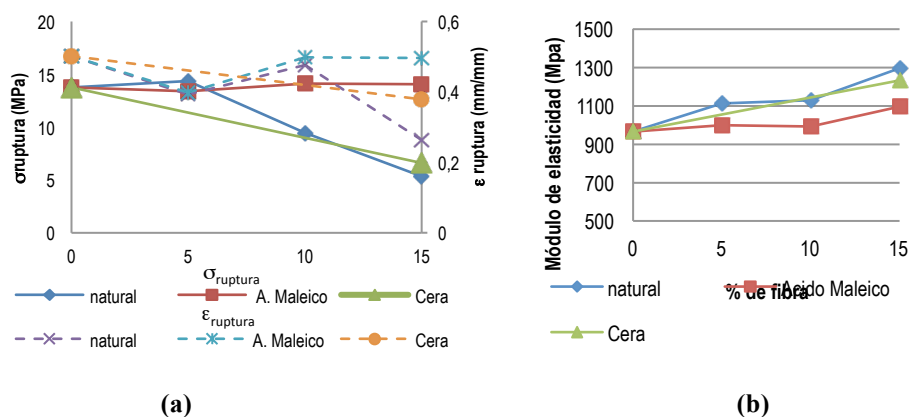
En el caso con sistemas de fibras tratadas, se aprecia un aumento del valor del índice de fluidez. Este aumento respecto al material virgen puede atribuirse en ambos casos a la disminución del peso molecular promedio del material debido al efecto de los tratamientos de las fibras en la matriz. En el caso de las ceras, estas contienen cadenas poliméricas de base etileno de muy bajo peso molecular. Si bien estas están impregnando la fibra, parte de estas cadenas se incorporarán a la matriz dada su afinidad, lo cual hará que el desplazamiento entre cadenas requiera menor energía en el fundido, sirviendo como un agente lubricante para proceso.

Material	MFI Promedio (gr/10 min)	Desv. estándar
HDPE*	4.980	0.045
HDPE+Fibra*	4.740	0.152
HDPE+Fibra cera	5.827	0.083
HDPE-Fibra A. Maleico	5.171	0.294

**Tabla 5. Variación del MFI entre el material virgen y el compuesto con 15% de fibra de nopal.**

En el caso de las fibras tratadas con anhídrido maléico, se encontraron reportes que pequeñas fracciones de este químico en condiciones de alta presión y temperatura fragmentan las cadenas poliméricas, generando de igual forma una baja en peso molecular de la matriz de HDPE, que implica una disminución de la viscosidad del material fundido reflejado por un incremento en el índice de fluidez.

Con los halterios obtenidos de la inyección de las muestras, se evaluaron las propiedades a la tensión mediante una máquina de pruebas universales Instron electromecánica modelo 4206 de 15 toneladas de capacidad con una celda de carga de 5 kN de la Facultad de Ingeniería de la UNAM.



**Fig. 4. Variaciones del a) Módulo de elasticidad y b) el esfuerzo y alargamiento a la ruptura de acuerdo a la cantidad de fibra y su tratamiento.**

Se tiene aumento del módulo de elasticidad (Figura 4a) se aprecia un al incorporar las fibras en le HDPE. Por otro lado, si bien el tratamiento con cera no muestra diferencia significativa con las fibras sin tratamiento en  $\sigma_{rupt}$ , existe una buena interacción entre fibras y matriz mediante el uso de anhídrido maléico reflejado en una tendencia a conservar estable los valores de  $\sigma_{rupt}$  y  $\epsilon_{rupt}$ , (Figura 4b) lo cual hace que este sea la opción para modificar las fibras de nopal a fin de sean usadas como refuerzo.

Sin embargo, el reforzamiento reflejado por el módulo de elasticidad y el mejoramiento en la estabilidad dimensional de los polímeros en el procesado, indican que el uso de las fibras de nopal como reforzamiento en polímeros es factible desde el punto de vista

técnico, pues en aplicaciones con bajas exigencias mecánicas se pueden aprovechar el incremento de módulo y la mejora del procesado presentado por los compuestos.

## 5. CONCLUSIONES

Se desarrolló un proceso para la obtención de fibra natural a partir de nopal de monte con las características para desarrollarlo a nivel industrial dado su bajo consumo de energía en el secado del material.

Se encontró que el nopal puede ser una fuente de fibra técnicamente explotable, y que dichas fibras pueden ser usadas como reforzamiento de plásticos comerciales mediante el uso de anhídrido maleico como tratamiento superficial, ya que este presenta un buen nivel de compatibilidad en comparación de las fibras sin tratar y tratadas con ceras. De igual forma es conveniente realizar más estudios para determinar punto de saturación así como mejorar la morfología de la fibra

## AGRADECIMIENTOS

Se agradece al Fondo Sectorial Para La Investigación, El Desarrollo Y La Innovación Tecnológica Forestal por el apoyo mediante el proyecto CONACYT-CONAFOR 37708

## REFERENCIAS

- ARAZO, J. 1999. *Inyección de Termoplásticos*, Barcelona Plastic Comunicación, S.L - Grupo Emitec, S.A.,
- JIMÉNEZ, O., ESCAMILLA-MARTINEZ, A. & TRUJILLO, M. 2004. Problemática para la obtención de plásticos reforzados con fibras naturales. *In: SOMIM (ed.) X Congreso Anual de la Sociedad Mexicana de Ingeniería Mecánica A.C.* Querétaro, México: Sociedad Mexicana de Ingeniería Mecánica A.C.
- JORGE PALACIOS & SANTIAGO-DE-JESÚS MENDEZ 2008. Evaluación de la biomasa de fibra vegetal en poblaciones silvestres de nopal (*Opuntia spp.*) en el sur del Desierto Chihuahuense, con fines de aprovechamiento industrial sustentable. Magdalena de las Salinas, San Luis Potosí: Colegio de Posgraduados.
- KEENER, T. J. 2004. Maleated coupling agents for natural fibre composites. *Comp part A*, 35, 357-362.
- SALGADO-DELGADO, R., VAZQUEZ, S. R., ALVAREZ-CASTILLO, A., -CLAVERÍE, A. L. & CASTAÑO, V. M. 2005. Chemical Modification of Rice Husk Surface through Alkaline Treatments. *Materials Technology*, 20, 26-29.

## **Composites Naturales. Resistencia al fuego y al impacto de los eco-composites furánicos.**

**U. Lopez de Vergara, K. Gondra, J. Ballesterro,**

Gaiker Centro Tecnológico IK4 Research Alliance, Parque Tecnológico de Vizcaya,  
Ed. 202, 48170 Zamudio

**M. Sarrionandia, J. Aurrekoetxea**

Departamento de Mecánica y Producción Industrial, Mondragon Unibertsitatea,  
Loramendi 4, 20500 Mondragón

### **RESUMEN**

El objetivo de este trabajo ha sido estudiar el efecto de un modificador de impacto de naturaleza elastomérica y un aditivo ignífugo de naturaleza fosfórica en el comportamiento a impacto y comportamiento al fuego de los Eco-Composites furánicos. Para ello, se han fabricado compuestos mediante la tecnología de laminado manual (hand lay up) y compresión en base a resinas furánicas procedentes de fuentes renovables reforzados con tejido bidireccional de lino.

Uno de los problemas que presentan este tipo de compuestos es su baja tenacidad y resistencia al impacto, por lo que la caracterización se ha llevado a cabo mediante técnicas instrumentadas de impacto Charpy. Por otro lado, el excelente comportamiento frente al fuego de las resinas furánicas permite pronosticar las características adecuadas para aplicaciones en automoción, transporte colectivo y construcción. En particular, teniendo en cuenta la actual normativa de seguridad contra incendios para los sectores de la construcción y el transporte, las resinas furánicas pueden proporcionar una alternativa adecuada a productos tradicionales actualmente utilizados en dichos sectores. Por ello, estos compuestos han sido caracterizados al fuego mediante el cono calorimétrico acoplado al FTIR.

### **1. INTRODUCCIÓN**

El empleo de fuentes renovables como alternativa al petróleo es una estrategia prometedora para el desarrollo de polímeros con mayor ecoeficiencia (Yu et al. 2006). Por ello, las resinas furánicas podrían significar una alternativa técnicamente y ambientalmente eficiente a las resinas convencionales derivadas del petróleo dentro de la industria de los compuestos termoestables. En particular, estas resinas podrían competir con los composites fenólicos, que son los sistemas más similares atendiendo a la estructura química, la reticulación y el comportamiento en servicio (Cuevas et al. 2009). Hasta el momento, en el campo de las resinas furánicas no se ha realizado una extensa investigación en la fisicoquímica de la preparación de los intermedios así como en los procesos de resinificación o curado (Hoydonck et al. 2008).

Tradicionalmente, el proceso de fabricación de las resinas furánicas consiste en la polimerización discontinua por condensación de alcohol furfurílico con catalizadores, aditivos y modificadores en un reactor hasta obtener un grado adecuado de polimerización (controlando la temperatura del proceso). El alcohol furfurílico se obtiene del furfural, que a su vez se obtiene comercialmente por degradación de las hemicelulosas presentes en diferentes plantas o subproductos agrícolas (caña de azúcar, bagazo, cáscaras de avena, mazorcas de maíz, semillas de algodón) (Cuevas et al.2009)

La polimerización se lleva a cabo en dos etapas. En la primera, en presencia de un catalizador ácido, se obtiene un prepolímero de cadena lineal y de bajo peso molecular que se comercializa con el nombre de resina furánica. En la segunda etapa se somete a la resina líquida al proceso de entrecruzamiento o curado, obteniéndose finalmente el material termoestable (Gonzalez et al. 2008). Cada vez que se forma un nuevo enlace, se libera una molécula de agua que es necesario eliminar del medio de reacción. (Gonzalez et al. 2009).

## 2. MATERIALES Y METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Se ha utilizado una resina furánica denominada furolite suministrada por Transfuran Chem. El catalizador empleado ha sido el PTS (ácido p-toluensulfónico) disuelto en agua. El modificador de impacto de naturaleza elastomérica CTBN (carboxyl terminated butadiene-acrylonitrile) ha sido suministrado por la empresa IMCD España Especialidades Químicas S.A y el aditivo ignífugo de naturaleza fosfórica DMPP (Dimethyl propyl phosphonate) ha sido suministrado por Lanxess Chemicals S.L. La fibra de lino utilizada ha sido un tejido bidireccional de 500 g/m<sup>2</sup> suministrada por la empresa Composites Evolution Ltd.

Para llevar a cabo el estudio se han utilizado técnicas instrumentadas de impacto y el cono calorimétrico acoplado al FTIR.

Los ensayos a impacto se han llevado a cabo con el equipo de caída de peso Fractovis-Plus (CEAST) equipado con una célula de carga de 5 kN acoplada al impactor que mide y registra la fuerza de contacto. La cabeza semiesférica del impactor tiene un diámetro de 20 mm. Además, el equipo cuenta con un dispositivo antirebote que evita las múltiples colisiones posteriores al impacto inicial. Este sistema permite realizar la adquisición de datos en un intervalo de 2  $\mu$ s, lo que asegura un gran número de puntos para el trazado de la curva fuerza-tiempo ( $F-t$ ). La masa del impactor se mantiene constante a 2,045 Kg, mientras que la velocidad de impacto, y por lo tanto la energía, es modificada cambiando la altura de caída entre los límites de 0,98 m/s y 4,43 m/s. En todos los casos las pruebas se llevaron a cabo a temperatura ambiente. Las probetas, de 60 mm x 60 mm, se apoyan en un anillo anular con un diámetro interior de 40 mm y uno exterior de 60 mm.

Para el estudio del comportamiento al fuego de los Eco-Composites, se ha utilizado el cono calorimétrico FIRE. Las probetas con dimensiones de 100 mm x 100 mm se colocan en posición horizontal a 25 mm del cono calefactor. La cara superior de la probeta sufre una radiación mientras que un encendedor por chispa provoca la ignición de los gases de pirólisis que libera la probeta. Los gases son recogidos a un caudal



controlado de  $0,024 \text{ m}^3/\text{s}$  (Troitzsch 2004). En este trabajo la radiación utilizada ha sido de  $50 \text{ kW/m}^2$ . La duración del ensayo ha sido de 20 minutos. Mediante este ensayo se puede analizar la generación de calor, la producción de humos, la pérdida de masa y la generación de CO y CO<sub>2</sub>.

En el procesado del composite furánico, la resina furánica (RF) ha sido mezclada mediante agitadores de alta velocidad con los aditivos y el catalizador. Posteriormente se ha impregnado manualmente en la fibra bidireccional de lino y el material se ha sometido a moldeo por compresión, obteniéndose placas 2,7 mm de espesor con un porcentaje de lino del 70%. Los principales parámetros a tener en cuenta han sido: la temperatura ( $95^\circ\text{C}$ ), la presión ( $50 \text{ kg/m}^2$ ) y el tiempo de ciclo (900 s). En la tabla 1 se muestran las diferentes formulaciones preparadas.

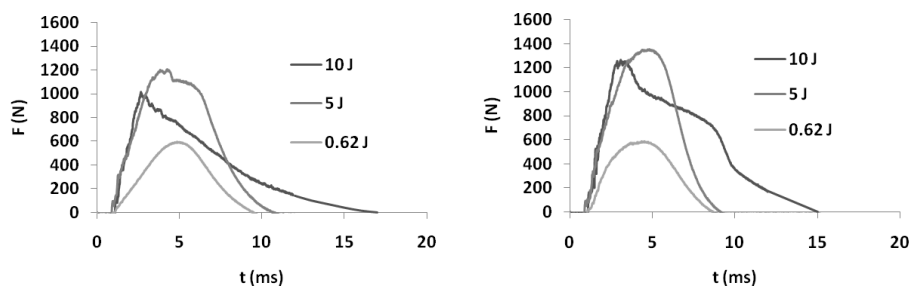
	M1	M2	M3
Composición	RF+lino	RF+lino+CNBT	RF+lino+DMPP
Resina furánica	100	100	100
Cat. Ácido	5	5	5
Modificador de impacto	0	10	0
Aditivo ignifugante	0	0	5

**Tabla 1. Formulaciones de los composites furánicos preparados (en partes por cada 100 partes de resina)**

### 3. RESULTADOS Y DISCUSION

#### 3.1. Caracterización a impacto.

En la figura 1 se han representado las curvas de impacto fuerza-tiempo para los materiales M1 y M2. Se puede observar como el material sin modificador de impacto M1 presenta daño a 5 J y una rotura total (penetración) a 10 J. Sin embargo, el material M2, debido al elastómero que lleva incorporado no muestra daño apreciable (zona subcrítica) a 5 J, por lo que el umbral de daño está por encima de esta energía incidente. A 10 J se daña el material, pero no llega a producirse la penetración.



**Fig. 1. Graficas fuerza-tiempo de contacto para el material M1 y M2.**

Si se representa la energía absorbida frente a la energía incidente (figura 2) se puede observar como la energía de penetración para el M1 (10 J) es menor que para el M2 ( $\approx 11 \text{ J}$ ).

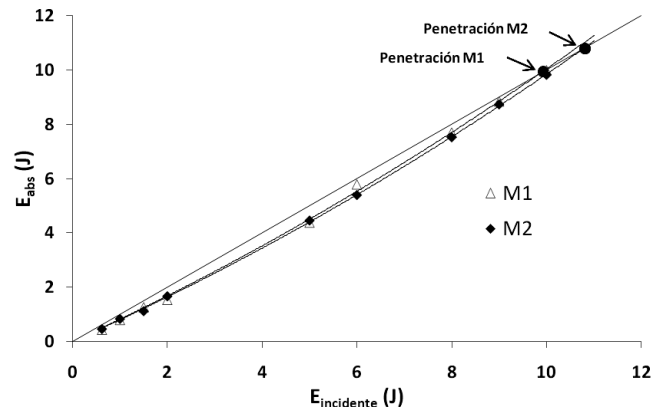


Fig. 2. Graficas  $E_{\text{abs}}$  vs.  $E_{\text{incidente}}$  para los materiales M1 y M2.

En la zona subcrítica, la fuerza máxima de la reacción de cada material para una misma energía incidente es muy similar. Sin embargo, en la zona supercrítica, una vez superado el umbral de daño, el material M2 alcanza mayores niveles de fuerza. Esta es la zona en la que actúa el modificador de impacto. Este comportamiento se puede apreciar en la figura 3.

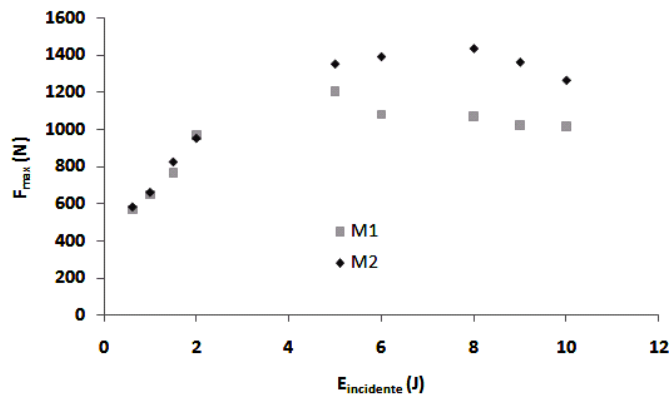


Fig. 3. Graficas  $F_{\text{max}}$  vs.  $E_{\text{incidente}}$  para los materiales M1 y M2.

### 3.2. Caracterización a fuego.

En las figuras 4 y 5 se han representado las curvas de de generación de calor, humos,  $\text{CO}_2$  y CO para los composites M1 y M3. Se puede observar como el material con aditivo ignifugante genera menos calor pero más humos, a la vez que una mayor cantidad de CO y menor de  $\text{CO}_2$ . Los resultados más significativos se muestran en la tabla 2.

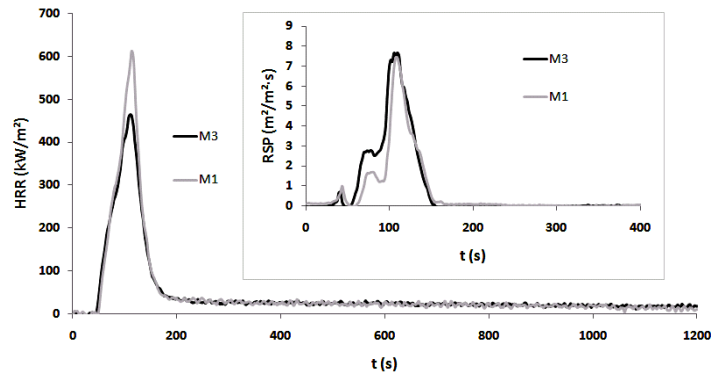
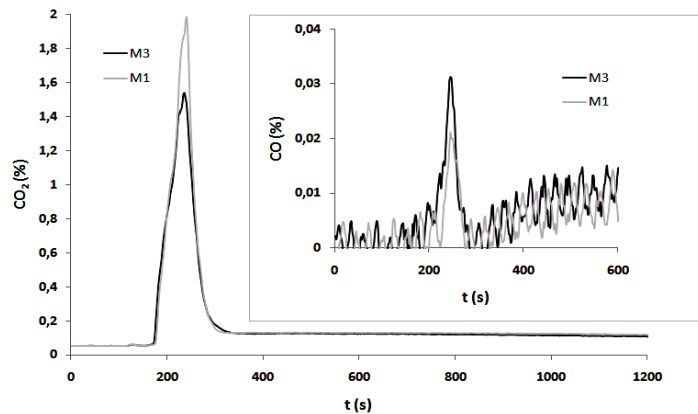


Fig. 4. Calor generado y producción de humos.

Fig. 5. Generación de CO<sub>2</sub> y CO.

	M1	M3
DMPP (partes)	0	5
Fibra Lino (%)	70	70
Tiempo de Inflamación (s)	173	175
MARHE (kW/m <sup>2</sup> )	213,2	189,1
THR calor total (MJ/m <sup>2</sup> )	54,2	53,4
TMLR pérdida de masa (g/m <sup>2</sup> )	3624	3498
Velocidad pérdida de masa (g/m <sup>2</sup> ·s)	3,137	3,034
Producción total humos TSP (m <sup>2</sup> /m <sup>2</sup> )	338,5	345,2
RSP máximo (m <sup>2</sup> /m <sup>2</sup> ·s)	7,428	7,688
Producción total CO <sub>2</sub> (g/m <sup>2</sup> )	7237	6592
Velocidad media de generación CO <sub>2</sub> (g/m <sup>2</sup> ·s)	6,008	5,473
Producción total de CO (g/m <sup>2</sup> )	204,6	367,2
Velocidad media de generación CO (g/m <sup>2</sup> ·s)	0,17	0,305

Tabla 2. Resultados del cono calorimétrico. Generación de calor, pérdida de masa, y producción de humos, de CO<sub>2</sub> y de CO.

#### 4. CONCLUSIONES

Basándose en las fuerzas máximas, el umbral de energía de iniciación del daño y el umbral de energía de penetración, se puede concluir que la adición de un 10% de CTBN mejora la resistencia al impacto y tolerancia al daño del compuesto de resina furánica reforzado con lino.

El hecho de añadir un ignifugante en base fósforo (DMPP) mejora las propiedades relacionadas con el desprendimiento de calor. Este hecho se ve corroborado al producirse un aumento en el tiempo de inflamación, así como una disminución en el máximo de la tasa media de la emisión de calor (MARHE) y de la cantidad de calor total emitida. Una conclusión similar se puede obtener de la pérdida de masa, ya que el fósforo que contiene el aditivo ignifugante se deshidrata y forma una capa carbonosa en la superficie de la probeta que protege las capas inferiores del material de su degradación al ser sometidas a la acción del fuego.

Por otra parte, la adición del DMPP conlleva a una mayor producción de humos debido a la propia naturaleza de los gases de naturaleza fosfórica emitidos (más densos que los procedentes de la resina furánica o de la fibra de lino). Por último, la incorporación de ignifugantes tipo DMPP provoca reacciones de combustión más alejadas de la idealidad (generación de  $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ). Este hecho se corrobora con una mayor generación de CO y menor de  $\text{CO}_2$ .

#### REFERENCIAS

- CUEVAS, J.M., RUIZ, J.L., GONDRA, K., NEIRA, S., ALLUE, S., SARRIONANDIA, M., AROSTEGUI, A., AURREKOETXEA, J. (2009). "Caracterización a impacto de compuestos de origen renovable fabricados mediante la tecnología BMC", *Comatcomp 09*, pp. 1013-1016.
- GONZALEZ, M.L., JUANES, F.J., MONDRAGON, I., VALEA, A., (2008) "Análisis de la cinética de curado de una resina furánica procedente de materias primas renovables", *X Congreso nacional de materiales*, vol. 2, pp. 817-820.
- GONZALEZ, M.L., MIGUEZ, J.C., JUANES, F.J., GONZALEZ, B., VALEA, A., (2009) "Control del proceso de curado de resinas furánicas para uso como materiales de ingeniería", *Anales de mecánica de la fractura 26*, vol. 1, pp. 215-219.
- HOYDONCK H.E., van RHIJN W.M. (2008). "Applications of novel furan resins in composites", *Jec Composites 38*, pp. 34-35.
- TROITZSCH, J., (2004). "Plastics Flammability Handbook. Principles, regulations, testing and approval", *Hanser publishers, Munich*, 3<sup>rd</sup> ed., pp. 136-138/425-426,
- YU, L., DEAN, K., LI, L. (2006). "Polymer blends and composites from renewable resources", *Progress in Polymer Science 31*, pp. 576-602.

## **Desarrollo y caracterización de nuevos biocomposites termoestables a partir de resinas de aceite de soja y tejidos de fibras naturales**

**S. Fita-Bravo, I. Roig-Asensi,**

Departamento de Composites, Instituto Tecnológico del Plástico (AIMPLAS), España.

**N. Soriano-Casinos,**

Lab. Físico-Mecánico, Instituto Tecnológico del Plástico (AIMPLAS), España.

**C. Sanz-Box,**

Subdirección de Área Técnica, Instituto Tecnológico del Plástico (AIMPLAS), España.

### **RESUMEN**

El objetivo principal de este trabajo es la preparación y caracterización de nuevos composites termoestables, utilizando una bioresina de aceite de soja epoxidado acrilado (AESO) y tejidos lisos (0/90) de lino y yute como refuerzo.

Para la preparación de los distintos laminados, se aplicó el proceso de infusión de resina a los tejidos seleccionados. Sobre los mismos, se estudiaron propiedades mecánicas como la resistencia a tracción, flexión, módulo e impacto. En lo que respecta a propiedades térmicas se analizó su estabilidad dimensional y el coeficiente de dilatación lineal.

En lo que respecta a su procesado, los laminados obtenidos presentaron un contenido en fibra inferior a lo que cabría esperar mediante la utilización del proceso de infusión, pero el tipo de estructura más abierta de los tejidos parece estar favoreciendo un mayor contenido en resina. De la caracterización de los composites se concluye que aquellos laminados reforzados con lino presentaron unas propiedades mecánicas ligeramente superiores a los de yute.

Si se consideran las propiedades específicas de los materiales obtenidos en relación a la fibra de vidrio, los composites reforzados con fibra de lino presentaron una rigidez un 54% más elevada y una resistencia a tracción que fue un 17% más baja. La resistencia a impacto fue también algo inferior, en torno al 12,5%. Los valores de resistencia a flexión resultaron también inferiores a los de los composites reforzados con fibra de vidrio, alrededor del 48%. En referencia a sus propiedades térmicas, los biocomposites obtenidos presentaron unos valores similares a los que pueden encontrarse con composites fibra de vidrio.

### **1. INTRODUCCIÓN**

Los aceites vegetales epoxidados forman la base de la naciente industria de los biopolímeros termoestables[1]. La utilización de estos aceites y su combinación con

acrilato, isocianato y anhídridos de ácido policarboxílico[2] han sido desarrollados y comercializados para la obtención de resinas termoestables y recubrimientos. Los nuevos polímeros termoestables[3] y adhesivos procedentes del aceite de soja, están siendo evaluados en aplicaciones como equipos agrícolas, componentes del automóvil, infraestructura civil, estructuras marinas, infraestructura ferroviaria y en la industria de la construcción. El procesamiento de estas resinas puede realizarse mediante las técnicas de transformación típicas de las resinas termoestables como infusión, moldeo por transferencia de resina (RTM), bolsa de vacío y pultrusión.

El desarrollo de composites obtenidos a partir de polímeros y fibras naturales está creciendo rápidamente debido a la reducción del peso de las piezas y a unas propiedades que están haciendo que sean aceptados en distintos sectores[4] como el de automoción, construcción y aeronáutica.

Existen una gran variedad de fibras naturales que pueden ser utilizadas como refuerzo[5], siendo las de lino y cáñamo las más utilizadas por sus excelentes propiedades mecánicas y porque además se cultivan en Europa.

En la actualidad se está trabajando en la combinación de tejidos de fibras naturales con distintos tipos de resinas termoestables, si bien, los estudios en este campo son escasos y limitados a resinas procedentes del petróleo[6].

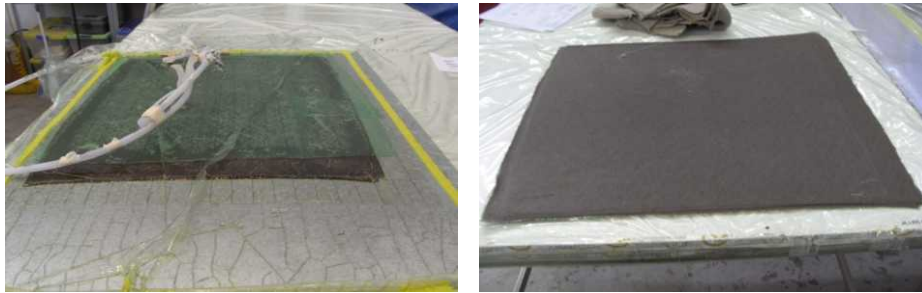
## **2. EXPERIMENTAL**

### **2.1 Materiales**

Los composites fueron elaborados a partir de una resina de aceite de soja epoxidado acrilado (AESO, CB4-30, Cara Plastics, Inc.) y tejidos lisos de lino y yute con configuración 0/90° (PIEL, S.A.), como refuerzo. La resina AESO presenta una viscosidad de 427 cps, útil para su utilización en el proceso de infusión. En cuanto a los tejidos empleados, cada fibra en urdimbre pasa alternativamente por encima y por debajo de cada fibra de la trama dando lugar a una estructura entrelazada. El tejido es simétrico, con buena estabilidad y razonable porosidad. Este tipo de estructuras presentan unas propiedades equilibradas. El sistema catalítico está formado por un 1,2% de octoato de cobalto como acelerador y un 3% de hidroperóxido de cumeno como iniciador (Productos JEMG).

### **2.2 Procesado**

Se prepararon una serie de laminados mediante el proceso de infusión tal como puede apreciarse en la Fig. 1. Para ello se utilizaron doce capas de tejido de lino y cinco capas de tejido de yute respectivamente, alcanzándose un espesor de aproximadamente 4 mm.



**Fig. 1. Proceso de infusión de los tejidos de fibras naturales con la bioresina CB4-30.**

El contenido en fibra de los distintos laminados expresado en porcentaje en masa y volumen, se indica en la Tabla 1.

Laminado	Contenido fibra (% masa)	Contenido fibra (% volumen)	Densidad Laminado ( $\text{g/cm}^3$ )
Resina CB4-30 + Tejido Lino	31	25	1,242
Resina CB4-30 + Tejido Yute	41	33	1,233

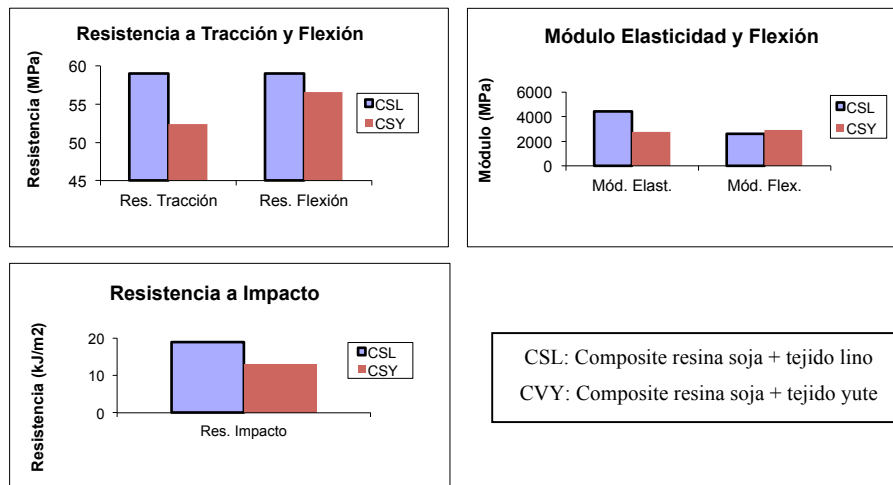
**Tabla 1. Contenido en fibra de los distintos laminados expresado en porcentaje en masa y volumen.**

Los composites obtenidos fueron postcurados en estufa a  $120^\circ\text{C}$  durante 2 horas. A partir de los laminados se mecanizaron las probetas correspondientes para su posterior caracterización.

### 2.3 Caracterización

La determinación de la resistencia a tracción y módulo de los biocomposites fabricados se hizo según norma UNE-EN ISO 527-2. Las propiedades a flexión a partir de la norma UNE-EN ISO 178. Y la resistencia a impacto atendiendo a la norma UNE-EN ISO 179-1.

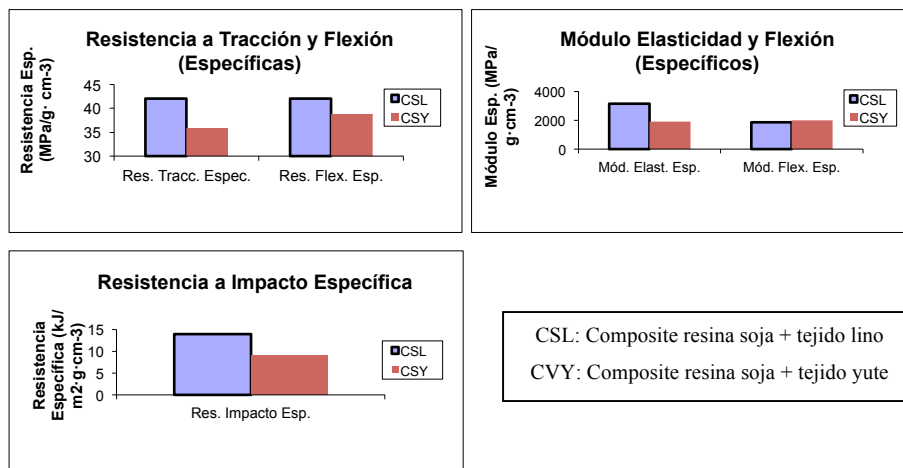
En la Fig. 2 se muestran las propiedades de resistencia a tracción, flexión, módulo de Young, módulo a flexión y resistencia a impacto obtenidas para los biocomposites desarrollados a partir de resina de soja CB4-30 y reforzados con los tejidos lisos de lino y yute.



**Fig. 2. Propiedades mecánicas estudiadas sobre los biocomposites de resina de soja CB4-30 reforzados con tejidos de lino y yute.**

Como era de esperar, atendiendo a la bibliografía consultada, los composites reforzados con fibra de lino presentan unas mejores propiedades mecánicas que los de yute.

La densidad de los materiales compuestos es un factor que ha de tenerse en cuenta porque es uno de los aspectos más relevantes de los composites reforzados con fibras naturales ya que son inferiores a la de los composites de poliéster con fibra de vidrio. En la Fig. 3 se recogen las propiedades específicas para resistencia a tracción, flexión, módulo de Young, módulo a flexión y resistencia a impacto correspondientes a los biocomposites elaborados a partir de la resina de soja CB4-30 y los tejidos de lino y yute.



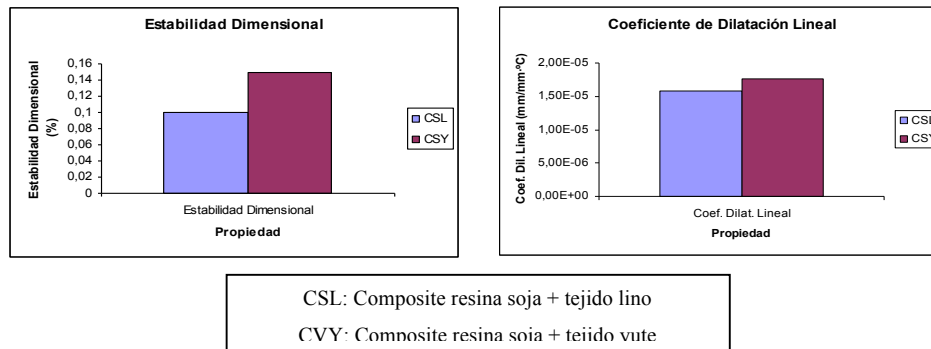
**Fig. 3. Propiedades mecánicas específicas obtenidas a partir de los biocomposites de resina de soja CB4-30 reforzados con tejidos de fibras naturales.**



De esta manera se concluye que, con respecto a otros materiales reforzados con fibra de vidrio con similar contenido en fibra de vidrio y empleando una resina de poliéster ortoftálica, los composites reforzados con fibras naturales presentan una buena rigidez y resistencia a tracción específica. Sin embargo, la resistencia a impacto es bastante baja, evidenciando la necesidad de mejorar la compatibilidad entre la fibra y la resina. Los valores de resistencia a flexión son también algo inferiores a los de los composites reforzados con fibra de vidrio.

En cuanto a las propiedades térmicas de los nuevos biocomposites desarrollados indicar que, la estabilidad dimensional se determinó atendiendo a un procedimiento interno consistente en someter a las muestras en cámara climática durante 12 horas a  $-20^{\circ}\text{C}$  y  $80^{\circ}\text{C}$  respectivamente y, el coeficiente de dilatación lineal, según norma UNE 53126.

En la Fig. 4 se recogen para los biocomposites desarrollados, algunas propiedades térmicas como la estabilidad dimensional y coeficiente de dilatación lineal.



**Fig. 4. Propiedades térmicas de los nuevos biocomposites desarrollados**

Como se puede apreciar, los valores de estabilidad dimensional y coeficiente de dilatación lineal son prácticamente equivalentes para los biocomposite reforzados con los tejidos de lino y yute y muy similares a valores de los composites con poliéster y fibra de vidrio.

### 3. CONCLUSIONES

En este trabajo se han mostrado los resultados correspondientes al desarrollo y caracterización de nuevos biocomposites termoestables obtenidos a partir de una resina de aceite de soja epoxidado acrilado y tejidos lisos de lino y yute que presentan propiedades equilibradas. Los laminados obtenidos se han procesado mediante la técnica de infusión, presentando un contenido en fibra (en volumen) del 25 % en el caso del lino y del 33 % en el caso del yute. Estos resultados son inferiores al contenido en fibra que cabría esperar mediante la utilización del proceso de infusión (40 %), pero el tipo de estructura más abierta de los tejidos parece estar favoreciendo un mayor contenido en resina.

De la caracterización de los biocomposites se concluye que, los laminados reforzados con tejido de lino presentan unas propiedades mecánicas ligeramente superiores a los de

yute. Este resultado entra dentro de lo esperado, donde la fibra de lino presenta unas propiedades mecánicas superiores al yute.

Si se consideran las propiedades específicas de los materiales obtenidos, los biocomposites reforzados con fibra de lino presentaron una rigidez un 54% más elevada. Sin embargo, la resistencia a tracción fue un 17% más baja. La resistencia a impacto fue también algo inferior, en torno al 12,5%, evidenciando una compatibilidad entre fibra y resina que es necesario mejorar. Los valores de resistencia a flexión resultaron también algo inferiores a los de los composites reforzados con fibra de vidrio, alrededor del 48%. Como resultado, los composites reforzados con fibras naturales pueden competir con los de fibra de vidrio en estructuras donde se requiere rigidez, mientras que para aplicaciones donde se requiere una resistencia a tracción e impacto, las propiedades de estos materiales deberían ser optimizadas[7].

Si se consideran ahora las propiedades térmicas de los composites elaborados a partir de la resina de soja y los tejidos de lino y yute, indicar que, la estabilidad dimensional y el coeficiente de dilatación lineal son prácticamente equivalentes para los biocomposite reforzados con ambos tipos de tejidos.

#### AGRADECIMIENTOS

Proyectos cofinanciados por el Fondo Europeo de Desarrollo Regional (FEDER) y por la Conselleria d'Industria Comerç i Innovació: Programa de proyectos de investigación y desarrollo industrial de especial relevancia para la Comunitat Valenciana.

#### REFERENCIAS

- [1] Fowler P.A., Tverezovskiy V.V., Elias R.M., Chappell C.G., Fitchett C.S., Laughton N.G. and Seefeld J.F. Vegetable Oil: Starting Material for a New Bio-Resin System. En: COST Action E49 Conference Processes and Performance of Wood-Based Panels (2ª, 2007, Braunschweig, Germany). Measurement and Control of VOC Emissions from Wood-Based Panels. Braunschweig, Germany, 2007.
- [2] Wool R.P., Sun X.S. Bio-Based Polymers and Composites. London, Elsevier Academic Press, 2005. 640 p., ISBN 0-12-763952-7
- [3] Wool R., Shrikant N. Bio-Based Polymers and Composites. Elsevier. [online] 2005. Available from: <<http://www.chemistry.mtu.edu/pages/courses/files/ch4620-paheiden/WebProject-2006/Bio%20Project/Bio-1.pdf>>. [Accessed 10 July 2007]
- [4] Scarponi C. Industrial Applications for Natural-Fibre-Reinforced Composites. Composites Magazine, 46: 46-48, Enero-Febrero 2009
- [5] Mohanty A.K., Misraa M., Hinrichsen G. Biofibres, Biodegradable Polymers and Biocomposites: An Overview. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing 37 (1): 80-91 (2006)
- [6] Goutianos S., Peijs T., Nystrom B., Skrifvars M. Development of Flax Fibre based Textile Reinforcements for Composite Applications. Appl. Compos. Mater. 13: 199-215 (2006)
- [7] Aziz S.H., Ansell M.P., Clarke S.J., Panteny S.R. Modified Polyester Resins for Natural Fibre Composites. Compos. Sci. Technol, 65: 525-535 (2005)

## **Obtención y caracterización de materiales compuestos de matriz termoplástica conteniendo residuos biodegradables de base queratínica**

**F. Carrillo,**

Departamento de Ingeniería Química, Escola d'Enginyeria de Terrassa, Universitat Politècnica de Catalunya, España.

INTEXTER, Universitat Politècnica de Catalunya, España.

**A. Rahhali,**

Departamento de Ingeniería Química, Escola d'Enginyeria de Terrassa, Universitat Politècnica de Catalunya, España.

**X. Colom,**

Departamento de Ingeniería Química, Escola d'Enginyeria de Terrassa, Universitat Politècnica de Catalunya, España.

**X. Cañavate**

Departamento de Ingeniería Química, Escola d'Enginyeria de Terrassa, Universitat Politècnica de Catalunya, España.

### **RESUMEN**

El objetivo de este trabajo se ha centrado en el estudio del proceso de obtención y caracterización de las propiedades físicas y mecánicas de materiales compuestos de matriz polimérica termoplástica (Polipropileno [PP] y polietileno de alta densidad [HDPE]) conteniendo plumas de pollo procedentes de residuos de la industria avícola. Los resultados obtenidos indican que es posible la obtención de materiales compuestos ligeros (densidad inferior a 1 g/cm<sup>3</sup>) con un contenido de residuo queratínico de hasta el 35% en volumen para ambas matrices utilizadas (HDPE y PP). En referencia a las propiedades mecánicas a tracción, ambas matrices muestran una reducción significativa de la resistencia y elongación a la rotura cuando se adiciona un 5% v/v de pluma y que se mantiene para el resto de composiciones.

### **1. INTRODUCCIÓN**

Actualmente, por razones medioambientales, hay un interés creciente en el desarrollo de materiales compuestos poliméricos reforzados con fibras de origen natural provenientes de fuentes agrícolas (Mohanty et al. 2000). Una gran parte de las fibras naturales de refuerzo utilizadas para estas aplicaciones son de naturaleza celulósica (lino, yute, cáñamo, ramio, sisal, etc.) (Bledzki et al. 1999), mientras que pocos trabajos se han centrado en la utilización de plumas (fibras proteicas, principalmente queratina) procedentes de residuos de la industria avícola y que representan un volumen de aproximadamente 850.000 toneladas anuales en la Unión Europea (AVEC 2008).

Las plumas de pollo, son los residuos queratínicos más abundantes en la naturaleza (88% queratina), son sólidos biodegradables, de baja densidad ( $0.9 \text{ g/cm}^3$ ), con buenas propiedades de aislamiento térmico y acústico, alta superficie específica y buenas propiedades absorbentes (Schmidt et al. 2004) Además, las fibras de queratina constituyentes de estos residuos presentan unas propiedades mecánicas, en términos de módulo y resistencia específica (normalizadas por la densidad), comparables con las de las fibras de origen natural provenientes de fuentes celulósicas. Las propiedades únicas de las plumas de pollo, pueden explotarse para el desarrollo de nuevos materiales compuestos, ofreciendo además una alternativa viable de revalorización de estos residuos industriales. En este sentido, la utilización de plumas de pollo para aplicaciones en materiales compuestos podría consumir potencialmente las 450.000 toneladas que la industria de la carne de pollo produce anualmente en la Unión Europea (AVEC 2008).

Bajo las premisas anteriores, el objetivo de este trabajo se ha centrado en el estudio del proceso de obtención y caracterización de las propiedades físicas y mecánicas de materiales compuestos de matriz polimérica termoplástica (Polipropileno [PP] y polietileno de alta densidad [HDPE]) conteniendo plumas de pollo procedentes de residuos de la industria avícola. Para ello, una vez preparado el material compuesto se han caracterizado las propiedades físicas (densidad y estabilidad dimensional) y mecánicas (ensayo de tracción) para cada una de las matrices utilizadas (HDPE y PP) y en función del contenido de residuo queratínico utilizado (5, 10, 15, 20, 25, 30 y 35 % en volumen). Además, se ha estudiado la compatibilidad de ambos componentes mediante el análisis por microscopía electrónica de barrido (SEM) de la superficie de fractura de una probeta del material compuesto.

## 2. METODOLOGÍA

### 2.1 Materiales

El Polietileno de alta densidad (HDPE, ALCUDIA® 4810-B) y el polipropileno (PP, Isplen® 099 K2M) utilizados como matrices fueron suministrados por Repsol-YPF (España).

El residuo de plumas de pollo utilizado como refuerzo fue suministrado por un gestor de residuos de la comunidad autónoma de Cataluña (España). Las plumas de pollo fueron previamente lavadas y acondicionadas. El lavado de las fibras se realizó utilizando una solución acuosa conteniendo 0,7% v/v de tensioactivo catiónico (Tetranyl BC80, Kao Corporation S.A., España) y a temperatura ambiente. Después del lavado las plumas se aclararon con agua destilada y se secaron en un estufa a  $60^\circ\text{C}$  durante 48 h. Previamente a la preparación del material compuesto se redujo el tamaño de las plumas mediante tratamiento en un molino centrífugo y el material obtenido se secó en una estufa durante 4 h a  $105^\circ\text{C}$ .

Se utilizó agua destilada para todas las operaciones.

## 2.2 Preparación del material compuesto.

Las muestras de material compuesto fueron obtenidas mediante la mezcla previa de las fibras de queratina pre-tratadas con la matriz de HDPE o PP, utilizando una mezcladora tipo W 50 EHT PL (Brabender® GmbH & Co. KG, Germany) a la temperatura de 155°C y 170 °C para el HDPE y el PP, respectivamente. La mezcla obtenida fue consolidada posteriormente por compresión en una prensa de placas calientes (Collin Mod. P 200E, Dr. Collin GmbH, Germany) a una presión de 100 kN y a la temperatura de trabajo indicada anteriormente para cada una de las matrices durante 10 minutos, obteniéndose planchas (láminas) de material compuesto de 170 x 170 x 3 mm<sup>3</sup>. Las láminas de material compuesto se enfriaron bajo presión utilizando agua hasta alcanzar la temperatura ambiente. Se prepararon mezclas con las siguientes composiciones en volumen de plumas: 5, 10, 15, 20, 25, 30 y 35 %. En todos los casos se preparó una muestra de referencia utilizando PP y HDPE 100%.

## 2.3 Caracterización de los materiales compuestos

### 2.3.1. Propiedades mecánicas a tracción

Las láminas de materiales compuestos obtenidos se troquelaron en forma de probetas halterio según las especificaciones de la norma ASTM-D-412-98 para la realización de los ensayos mecánicos de tracción. Los ensayos se realizaron con una máquina Instron 3366 (Instron, UK) de acuerdo con las especificaciones de la norma ASTM D-638-84. La velocidad de ensayo fue de 20 mm/min y la temperatura y humedad relativa fueron de 23 ± 2 °C and 50 ± 5%, respectivamente. A partir de las curvas esfuerzo-deformación obtenidas se determinaron las propiedades mecánicas de las muestras utilizando el programa Bluehill version 2 (Instron, UK): módulo de Young, resistencia a la tracción, elongación a rotura y la tenacidad. Para cada medición se ensayaron cinco muestras distintas, calculándose el promedio y la desviación estándar.

### 2.3.2 Microscopía electrónica de barrido

Se ha utilizado un microscopio electrónico de barrido JEOL 5610 (JEOL, USA) para estudiar cualitativamente la superficie de fractura de las probetas de material compuesto. Las superficies de estudio se cubrieron previamente con una capa de 15 nm de oro-paladio antes de la observación para incrementar la conductividad de las muestras.

### 2.3.3 Estabilidad dimensional

La estabilidad dimensional del material compuesto se evaluó mediante la determinación de la absorción de agua del material compuesto obtenido. Para ello, se prepararon probetas rectangulares (25.4 x 12.7 mm<sup>2</sup>) de 3 mm de espesor que fueron previamente secadas con aire caliente a 60 °C durante 24 h, enfriadas en un desecador y pesadas ( $w_o$ ). La absorción de agua del material compuesto se determinó por inmersión de la probeta en agua a 25 °C durante 24 h (ASTM D570-99). Seguidamente, el exceso de agua superficial se eliminó antes de pesar nuevamente la probeta ( $w$ ). El porcentaje de absorción de agua (WA in %) fue calculado según la ecuación (1):

$$WA = \frac{(w - w_o)}{w_o} \times 100 \quad (1)$$

donde  $w_0$  y  $w$  representan la masa de la probeta antes y después de la inmersión en agua, respectivamente. Para cada medición se ensayaron cuatro muestras distintas, calculándose el promedio y la desviación estándar.

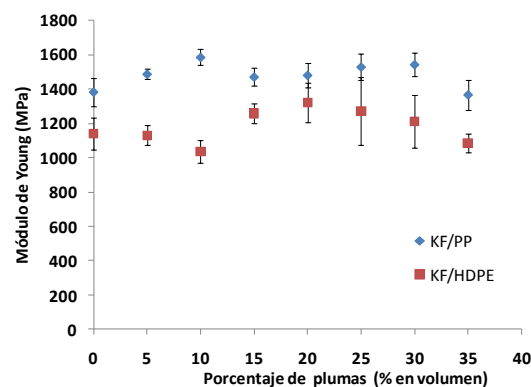
### 2.3.4 Densidad del material compuesto

La densidad de cada material compuesto fue determinada mediante el método del picnómetro utilizando alcohol isopropílico. Para cada medición se ensayaron tres probetas distintas, calculándose el promedio y la desviación estándar.

## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

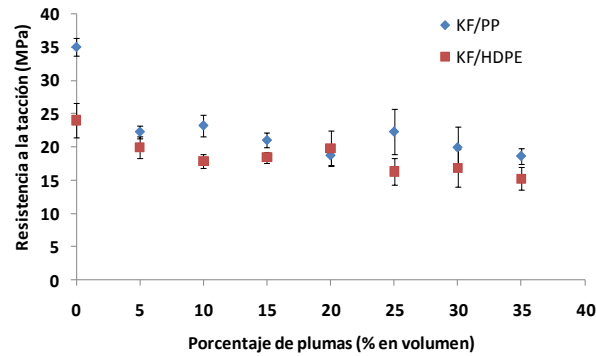
El módulo de Young, la resistencia a la tracción, la elongación a rotura y la tenacidad de los materiales compuestos obtenidos (plumas/PP y plumas/HDPE) fueron determinados para diferentes porcentajes en volumen de pluma.

El módulo de Young de los materiales compuestos (Figura 1) se mantuvo constante para las dos matrices y para todas las composiciones estudiadas no observándose cambios significativos comparativamente con las probetas de referencia de PP y HDPE al 100%.



**Fig. 1. Módulo de Young de los materiales compuestos plumas/PP y plumas/HDPE para diferentes composiciones.**

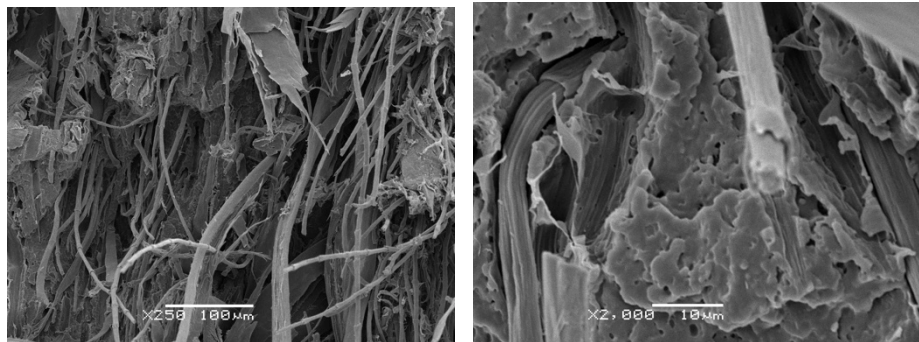
Sin embargo, ambas matrices muestran una reducción significativa de la resistencia a la rotura (Figura 2) cuando se adiciona un 5% v/v de pluma (28% y 20% para PP y HDPE, respectivamente) y esta reducción se mantiene al aumentar el porcentaje de residuo queratínico en el material compuesto.



**Fig. 2. Resistencia a la tracción de los materiales compuestos plumas/PP y plumas/HDPE para diferentes composiciones.**

También se ha observado una disminución significativa de la elongación a rotura y la tenacidad (resultados no mostrados aquí) como consecuencia de la adición de las plumas.

Esta reducción significativa de la resistencia a rotura podría explicarse por una deficiente adhesión interfacial entre las fibras queratínicas (carácter más hidrofílico) y la matriz termoplástica utilizada (hidrofóbica). Las microfotografías SEM de las secciones de fractura del material compuesto (Figura 3) revelan una pobre compatibilidad entre la matriz y las fibras, así como un número significativo de huecos generados como consecuencia de la extracción de fibras de la matriz durante la fractura a tracción.

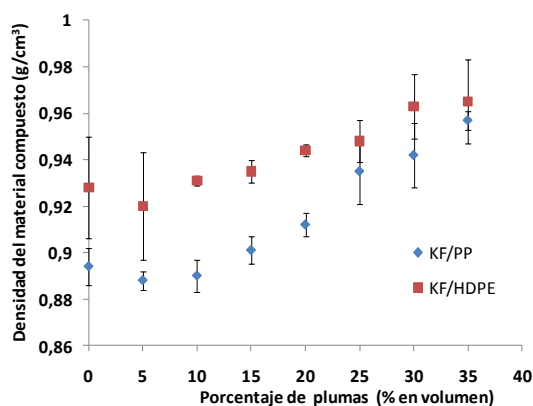


**Fig. 3. Microfotografía SEM de la superficie de fractura del material compuesto de PP con un 20%v/v de plumas.**

Por otra parte, todas las probetas de materiales compuestos preparadas incorporando plumas muestran una mayor absorción de agua comparadas con las probetas de referencia (100% PP y HDPE). Además, se observó un incremento lineal del porcentaje de absorción de agua a medida que se incrementó el contenido de plumas en los materiales compuestos desde el 5% (absorción de agua del  $0,37 \pm 0,19$  y  $0,39 \pm 0,14\%$  para los materiales compuestos de base de PP y de HDPE, respectivamente) hasta el 35

% v/v (absorción de agua del  $2,70 \pm 0,78$  y  $5,09 \pm 0,14$  % para los materiales compuestos de base de PP y de HDPE, respectivamente).

Todos los materiales obtenidos presentaron una densidad inferior a  $1 \text{ g/cm}^3$  (Figura 4) corroborando la posibilidad de obtener materiales compuestos ligeros. Al aumentar el porcentaje de residuo se constató un aumento de la densidad para ambas matrices, alcanzando valores de aproximadamente  $0,96 \text{ g/cm}^3$  para composiciones del 35% v/v.



**Fig. 4. Densidad de los materiales compuestos plumas/PP y plumas/HDPE para diferentes composiciones.**

#### 4. CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos demostraron que es posible la obtención de materiales compuestos ligeros con un contenido de plumas de hasta el 35% v/v (densidad inferior a  $1 \text{ g/cm}^3$ ) para ambas matrices utilizadas (HDPE y PP). La mezcla de plumas con las matrices de PP y HDPE en el rango de composiciones estudiado no modifica significativamente el valor del módulo de Young. Sin embargo, sí que se observó una disminución de la resistencia y la elongación a la rotura.

#### AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer al Ministerio de Ciencia e Innovación (España) y a FEDER el apoyo económico recibido (proyecto MAT 2010-17057) para la realización de este trabajo.

#### REFERENCIAS

- AVEC, Association of Poultry Processors and Poultry Trade in the EU countries (2008).  
 BLEDZKI, A.K. Y GASSAN, J. (1999). Composites reinforced with cellulose based fibres. *Progress in Polymer Science*, 24, pp. 221-274.  
 MOHANTY, A.K., MISRA, M., HINRICHSEN, G. (2000). Biofibres, biodegradable polymers and biocomposites: an overview. *Macromol. Mater. Eng.*, 1-24, pp. 276/277.  
 SCHMIDT, W.F. Y JAYASUNDERA, S. (2004). Microcrystalline avian keratine protein fibers, en *Natural Fibers, Plastics and Composites* (Ed. Wallengerger, F.T. y Weston, N.), Kluwer Academic Publishers.



## **Matrices de composites basadas en aceite de soja epoxidado acrilado**

**R. Balart, L. Sanchez-Nacher, O. Fenollar, T. Boronat, D. Bertomeu**

Instituto de Tecnología de Materiales (ITM), Universitat Politècnica de València UPV),  
Plaza Ferrandiz y Carbonell 1, 03801, Alcoy, Spain.

### **RESUMEN**

En los últimos años, hay un creciente interés en biomateriales derivados de recursos renovables como aceites vegetales. Estos biopolímeros ofrecen las ventajas de bajo coste, disponibilidad de materias primas y la posible biodegradabilidad.

En este estudio se ha utilizado aceite de soja acrílico epoxidado (AESO). La síntesis de esta resina acrílica se realiza a partir del ácido acrílico que rompe los grupos epoxi del ESO (Aceite de soja epoxidado). Con este material se pueden obtener polímeros termoestables aptos para ser utilizados como matriz en “green composites”.

El objetivo de este trabajo es realizar una serie de mezclas de AESO-Estireno para evaluar la influencia del ratio AESO-Estireno en el curado de las resinas y además conocer las características de las resinas curadas.

Para el desarrollo de las muestras se ha utilizado peróxido de tertbutilo como iniciador y naftenato de cobalto como acelerador.

El procesamiento de estos materiales se ha realizado a partir de mezclas con diferentes porcentajes de estireno. El estireno es un diluyente reactivo que se enlaza por adición a los radicales libres del AESO generando la reticulación de la resina acrílica.

Antes del curado y postcurado de la resina, hemos mezclado por agitación manual todos los componentes de la reacción y por Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) se ha realizado un curado dinámico.

Después de realizar a las muestras una caracterización mecánica (flexión, impacto, dureza...) se observa que con altas cantidades de estireno, obtenemos materiales más frágiles y con propiedades menos interesantes para nuestro estudio.

### **1. INTRODUCCIÓN**

Actualmente, la síntesis de polímeros a partir de recursos renovables es un tema de investigación de gran interés. Esto es debido al uso de polímeros de base biológica que contribuyen a la sostenibilidad del medio ambiente y a la disminución del calentamiento global mediante la sustitución de las resinas creadas a base de petróleo [1-2]. Algunos de los materiales de base biológica de estudio son los aceites vegetales y en concreto el aceite de soja [3-4]. De todos los aceites vegetales disponibles, aceite de soja parece ser uno de los recursos más alternativos y atractivo debido a su muy bajo precio y abundancia, siendo el segundo más grande de cultivos comerciales en los Estados Unidos de América [5].

Concretamente en nuestro estudio, hemos utilizado el aceite de soja epoxidado acrilado (AESO) [6-7]. Esta resina acrílica de muy alta viscosidad la hemos diluido con un componente reactivo como es el estireno, produciéndose una reacción de adición por radicales libres relacionada con la rotura de los dobles enlaces de las determinaciones acrílicas del AESO y el estireno. De esta manera obtenemos un material mucho más procesable.

La aplicación que se le puede dar a este tipo de matrices termoestables es de materiales compuestos que pueden ser utilizados en la industria aeroespacial, automoción, marina, infraestructuras, deportes militares y sectores industriales entre otros. [8-11].

El objetivo de este trabajo es realizar una serie de mezclas de AESO-Estireno para evaluar la influencia del ratio AESO-Estireno en el curado de las resinas y además conocer las características de las resinas curadas.

Para el desarrollo de las muestras se ha utilizado peróxido de tertbutilo como iniciador y naftenato de cobalto como acelerador. En el siguiente punto se explicará la procedencia de cada uno de los materiales.

## 2. EXPERIMENTAL

### 2.1 Materiales y preparación de las muestras

Materiales utilizados y preparación de muestras

Para la realización de la matriz se ha utilizado por un lado; aceite de soja epoxidado acrilado (AESO), con número de CAS: 91722-14-4, suministrado por Sigma-Aldrich en formato de un litro. Por otro lado hemos utilizado estireno como comonomero reactivo, con un 99% de pureza, con un número de CAS: 100-42-5, un peso molecular de 104.15 g mol<sup>-1</sup>, una densidad de 0.906 g/cm<sup>3</sup>, suministrado por Acros Organics (<http://www.ictsl.net>) en formato de un litro. Como iniciador hemos utilizado peróxido de tert-butilo, con peso molecular de 194.23 g mol<sup>-1</sup> suministrado por Fluca Analytical en recipiente de 500 ml. Por último, como acelerador de la reacción hemos usado naftenato de cobalto al 6%, suministrado por Sigma-Aldrich en recipiente de 3 L.

La preparación de las mezclas se ha realizado a partir de un mezclado manual a temperatura ambiente, en base a las formulaciones de la siguiente tabla:

Denominación Muestra	phr AESO	phr Estireno	Iniciador Perox. Tert. (%)	Acelerador Naftenato (%)
10st	100	10	2	1
20st	100	20	2	1
30st	100	30	2	1
40st	100	40	2	1
50st	100	50	2	1
60st	100	60	2	1

Tabla 1. Formulaciones de mezcla para las muestras.

Una vez preparadas cada una de las mezclas, se procederá a curar las resinas para la obtención de planchas en moldes de aluminio desechables. El espesor de estas planchas esta en torno a 3-4 mm tal y como marca la norma ISO 178 para flexión.

El proceso de curado de esta resina se realizó en un horno de ventilación, modelo Carbolite 2416CG (Productos Keison, Barcelona, España). El ciclo de curado fue:

- 1h→80°C→ curado
- 1h→100°C→ curado
- 2h→120°C→ postcurado
- 24 h→ 80°C→estabilización

Con las planchas obtenidas se han preparado las distintas probetas cortándolas con una sierra de cinta vertical EVEI SE-600 (Sierras EVEI, Abadiño, Vizcaya), de esta manera se obtienen muestras estandarizadas para realizar su correspondiente caracterización mecánica.

## 2.2 Técnicas utilizadas.

En primer lugar, hemos estudiado el comportamiento térmico de las muestras. Hemos utilizado la técnica de calorimetría diferencial de barrido (DSC). Los registros DSC se han realizado con una célula de medida Mettler-Toledo 821 perteneciente al conjunto de técnicas de análisis térmico integrable, de la serie STAR e-2000. Con esta técnica se han realizado varios ensayos dinámicos y aplicando isoterma. Todas las muestras se han ensayado en atmósfera inerte con un peso comprendido entre 6-10 mg. de muestra. Para estudiar el comportamiento mecánico de las probetas AESO-St, hemos realizado ensayos de flexión, dureza e impacto con el péndulo Charpy.

Los ensayos de flexión se llevaron a cabo en una máquina universal ELIB 30 (S.A.E. Ibertest, Madrid, España) siguiendo las directrices de la norma ISO 178 correspondiente a la caracterización mecánica a flexión de materiales plásticos. Todos los ensayos se llevaron a cabo a temperatura ambiente con una velocidad de 5 mm/min y con una célula de carga de 5KN. Para evitar posibles errores por heterogeneidades del material se han ensayado 5-6 muestras de dimensiones 80x10x40mm y se despreciaron aquellos valores que se desviaran demasiado de la media. Los valores correspondientes al módulo a flexión, flecha máxima y tensión de rotura a flexión se determinaron como valores promedio de los 5-6 ensayos realizados. En el ensayo se miden la carga soportada por la probeta, la flecha de ésta y posteriormente se calcula el módulo de flexión.

Los ensayos de dureza se realizaron empleando la escala de dureza Shore D, tal y como indica la normativa UNE-EN-ISO 868. Este tipo de ensayo se desarrolló en un principio para determinar la dureza de cauchos y gomas, sin embargo, debido a su versatilidad, se ha extendido como un ensayo sencillo y útil para la determinación de durezas en otros materiales. La dureza se midió con un durómetro mod. 673-D (Instrumentos J. Bot S.A., Barcelona, España) con muestras de 3 mm de espesor aproximadamente, según la norma ISO 2039. Se llevaron a cabo al menos cinco mediciones, y se calcularon los valores medios.

Los ensayos de impacto se han realizado utilizando la máquina de ensayo metrotec con el péndulo de 1J.

Las probetas y el método de ensayo se han realizado siguiendo la norma ISO 179:1993.

### 3. RESULTADOS

#### 3.1. Caracterización térmica

En la siguiente tabla podemos observar los resultados obtenidos al realizar la caracterización térmica con la técnica de calorimetría diferencial de barrido. Vemos como en muestras con un bajo porcentaje de estireno se necesita una menor energía para que reaccione el sistema y, en cambio la velocidad de la reacción se produce a la máxima temperatura con un alto entrecruzamiento de cadenas. A medida que vamos aumentando la cantidad de estireno, necesitaremos mayor energía (entalpía de reacción) para que se produzca la reacción y por tanto tendremos que el entrecruzamiento de las cadenas se produce cada vez a menores temperaturas. No obstante en la figura 1 podemos ver como son las curvas de cada muestra.

Muestra	Entalpía de reacción (Jg <sup>-1</sup> )	T <sup>a</sup> de pico (°C)
10st	155,39	141,47
20st	164,94	140,65
30st	168,67	134,87
40st	170,47	126,63
50st	180,15	124,72
60st	197,5	124,5

Tabla 2. Características dinámicas del proceso de curado del sistema AESO- St.

Para la realización de los materiales biodegradables se han utilizado ELO que tiene un.

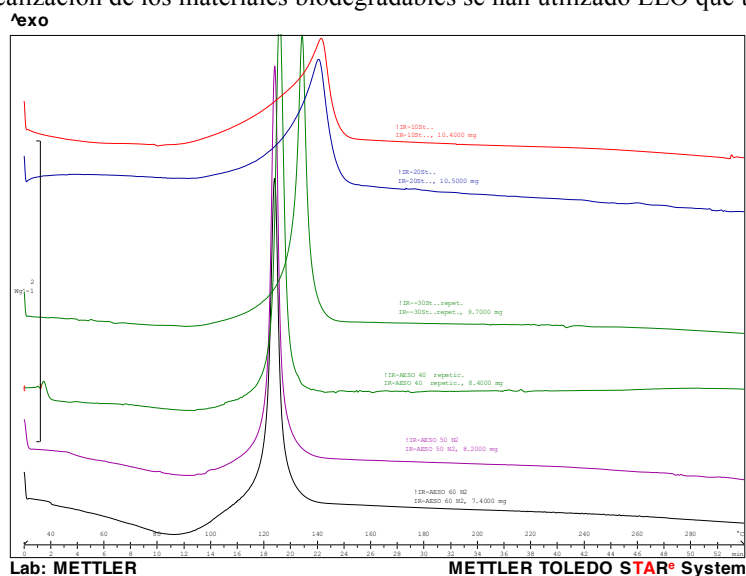


Fig. 1. Ensayo dinámico de las diferentes muestras con rampa de temperaturas 30-350°C.

A continuación, hemos realizado un ensayo aplicando varias isotermas a la muestra que presenta un 30 Phr de estireno. ¿Y por qué a esta muestra y no a otra? Porque para bajos porcentajes de estireno, siempre quedarán grupos del AESO sin reaccionar, y para altos porcentajes de estireno, este comenzará a reaccionar consigo mismo una vez que no encuentre grupos AESO con los que reaccionar. En cambio un 30 phr de estireno es el porcentaje apropiado para que la reacción sea completa [3], es decir que reaccione todo el estireno con el AESO. Así pues, en la siguiente figura podemos observar las diferentes isotermas que se han realizado para la muestra del 30phr.

Para esta muestra, vemos que las isotermas de 70°C, 80°C y 90°C no presentan nada porque la reacción se produce a una temperatura más alta. En cambio, en las isotermas de 100°C, 110°C y 120°C vemos el pico de la reacción. Reacción que dura más o menos tiempo en producirse.

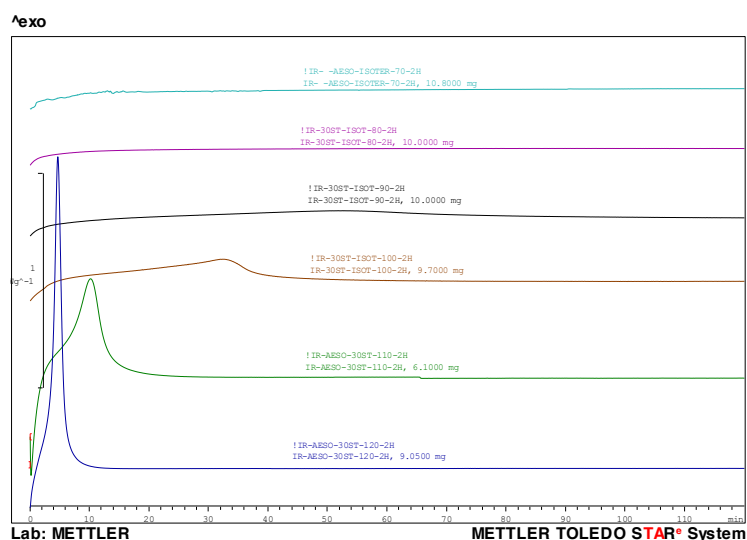


Fig. 2. Ensayo dinámico de las diferentes muestras con rampa de temperaturas 30-

#### 4. CONCLUSIONES

En resumen, podemos afirmar que las matrices compuestas por el sistema AESO-Estireno, el estireno en un phr de 30, son matrices prometedoras y aptas para desarrollar materiales compuestos en ingeniería debido a sus interesantes propiedades térmicas y mecánicas.

#### AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Ministerio de Ciencia e Innovación Ref: IPT-310000-2010-37 y a la Universidad Politécnica de Valencia Ref: PAID-06-10-003-300 por la financiación recibida.

#### REFERENCIAS

[1] Grishchuk S, Karger-Kocsis J. JAN (2011) "Hybrid thermosets from vinyl ester resin and acrylated epoxidized soybean oil (AESO)" *Express Polymer Letters*. 5:2-11

- [2] Kim HM, Kim HR, Kim BS (SEP 2010) "Soybean Oil-Based Photo-Crosslinked Polymer Networks". *Journal Of Polymers And The Environment*. 18: 291-297
- [3] Campanella A, La Scala JJ, Wool RP (JAN 2011) "Fatty Acid-Based Comonomers as Styrene Replacements in Soybean and Castor Oil-Based Thermosetting Polymers" *Journal Of Applied Polymer Science*. 119: 1000-1010
- [4] Gupta AP, Ahmad S, Dev A (2010) "Development of Novel Bio-Based Soybean Oil Epoxy Resins as a Function of Hardener Stoichiometry" *Polymer-Plastics Technology And Engineering*. 49: 657-661
- [5] Balo F, Yucel HL, Ucar A (OCT 2010) "Physical and mechanical properties of materials prepared using Class C fly ash and soybean oil". *Journal Of Porous Materials*. 17: 553-564
- [6] Zhan MJ, Wool RP (DEC 2010) "Composite Resins Design for Electronic Materials". *Journal Of Applied Polymer Science*. 118: 3274-3283
- [7] Li YT, Fu LY, Lai SF, Cai XC, Yang LT (APR 2010) "Synthesis and characterization of cast resin based on different saturation epoxidized soybean oil". *European Journal Of Lipid Science And Technology*. 112: 511-516
- [8] Fu LY, Yang LT, Dai CL, Zhao CS, Ma LJ (AUG 2010) "Thermal and Mechanical Properties of Acrylated Epoxidized-Soybean Oil-Based Thermosets". *Journal Of Applied Polymer Science*
- [9] Shrikant N. Khot<sup>1</sup>, John J. Lascola<sup>1</sup>, Erde Can<sup>2</sup>, Shantaram S. Morye<sup>1</sup>, George I. Williams<sup>1</sup>, Giuseppe R. almes<sup>3</sup>, Selim H. Kusefoglu<sup>2</sup>, Richard P. Wool. (2001) "Development and application of triglyceride-based polymers and composites". *Journal of Applied Polymer Science*. 82: 703-723
- [10] Wim Thielemans, Ian M. McAninch, Valerie Barron, Werner J. Blau, Richard P. Wool. (AUG 2005) "Impure carbon nanotubes as reinforcements for acrylated epoxidized soy oil composites" *Journal of Applied Polymer Science*. 98:1325-1338
- [11] Shimamura Y, Ono T, Tohgo K, Araki H (2008) "Thermoset green composite by using natural fiber and acrylated epoxidized soybean oil resin" *DESIGN, Manufacturing And Applications Of Composites*. Pages: 3-8

## Microencapsulated acrylic composites based on collagen for tissue engineering

E. Franco-Marquès, J.A. Méndez, C. Martín, M.A. Pèlach,

LEPAMAP group, Department of Chemical Engineering, University of Girona, Girona, Spain

J. Gironès

Department of Polymeric Nanomaterials and Biomaterials, Institute of Polymer Science and Technology, CSIC, Madrid, Spain

### ABSTRACT

In this work, a microcomposite based on poly(methacrylic acid) (PMAA) loaded with hydrolysed collagen has been designed and characterized to be used as solid phase in the preparation of biomedical composites for tissue regeneration. Neutralised methacrylic acid has been copolymerized with N,N'-methylenebis(acrylamide) (MBA) by means of inverse suspension polymerization to develop a non soluble but water-swollen carrier, in the shape of microspheres, to be loaded with hydrolysed collagen.

### 1. INTRODUCTION

One of the frequent complaints in the normal life of current society is related with the back pain (also known *dorsalgia*) attributed to very different causes, physics and biologics. This pain limits the normal development of the working as well as social life of the patient and it is the responsible of a lot of sick leaves.

In some occasions, this muscular or bone derived pain has its origin in bone defects on vertebrae, derived from accidents, traumatismos or even osteoporotic and oncologic diseases (Palomino Aguado et al. 2010). One of the surgical solutions for the reduction of this bone disease uses a technique named *balloon kyphoplasty*, a minimally invasive technique based on the injection of a composite directly in the bone defect to fill the hole and restructure the vertebra. This composite, named acrylic bone cement, is injected in the bone defect as a viscous material, and due to an "in situ" curing process becomes a rigid material (Méndez et al. 2002). These composites are based on acrylic materials formulated by mixing two phases: a solid phase, based on poly(methylmethacrylate) (PMMA) microspheres and an initiator of polymerization, and a liquid phase, formed by methylmethacrylate monomer and an activator of the initiator. When both phases are mixed the initiator/activator system delivers radicals, by means of a red-ox mechanism, and the monomer polymerizes in the presence of the PMMA microspheres, conforming the acrylic composite. The material becomes rigid, fulfilling the inner cavity of the defect.

In this work, the preparation of microencapsulated composites to add to the formulation of acrylic bone cements to induce faster bone tissue regeneration inside the defect has been studied. To reach this target, hybrid poly(methacrylic acid) (PMAA)-hydrolysed

collagen (Oesser et al 2003) microcapsules have been developed and characterized to replace part of the solid phase of the acrylic bone cement.

## 2. MATERIALS AND METHODS

### 2.1. Materials

Methacrylic acid (MAA) was supplied by Aldrich (Madrid, Spain) and was purified by distillation under reduced pressure in the presence of hydroquinone monomethyl ether to avoid autopolymerisation. N,N'-methylenebis(acrylamide) (MBA) was also purchased from Aldrich and used without prior purification.

NaOH pellets and potassium peroxodisulfate ( $K_2S_2O_8$ ) were purchased from Aldrich (Madrid, Spain) and used without any prior purification for neutralisation of acid groups of MAA and polymerisation initiation, respectively.

Toluene and acetone, provided by Scharlau (Barcelona, Spain) were used as dispersant solvent during inverse suspension polymerisation and to carry out microparticle isolation, respectively. Span 80, Sorbitan oleate, (Aldrich, Madrid, Spain) was used as dispersant of the suspension during polymerisation.

Hydrolysed collagen (HC) obtained from bovine tissue was kindly provided by Protein (Celrà, Spain).

### 2.2. Methods

#### Monomer neutralization

Methacrylic acid (MAA) was stoichiometrically neutralized drop wise with an alkali solution (NaOH 20% w/w) and kept cool to prevent an exothermic reaction.

#### Synthesis of microspheres of PMAA

PMAA microparticles were synthesized using inverse suspension polymerization. An organic solution based on toluene containing 5.5% (w/w) of Span 80 was added as a suspension agent to a 250 mL-jacketed reactor, equipped with nitrogen inlet, mechanical stirrer and a condenser. This suspension medium was heated to 70°C, stirred at 600 rpm and flushed with nitrogen for 10 min prior addition of aqueous monomeric phase. In parallel, to a 25.1 g of neutralised MAA (equivalent to 20 g of monomer) aqueous solution, MBA was added as crosslinker (10 and 15 wt%, regarding monomer content, in independent experiments) together with potassium peroxodisulfate (1% w/w regarding monomer content) to obtain the formulation PMAA10-0 and PMAA15-0. The aqueous monomeric solution was drop wise added into the suspension medium, previously flushed with nitrogen for 10 min. The inverse suspension polymerization reactor was stirred (600 rpm) for 4 h at 70°C and 2 more hours at 80°C. Once the reaction was finished the phases were decanted and supernatant (toluene) was removed using a Pasteur pipette. Remaining aqueous suspension of polymer was washed 4 times with acetone to remove water and isolate the polymer. The microspheres were then filtered and dried until constant weight.

#### Incorporation of hydrolysed collagen

PMAA-synthesised microspheres were subjected to swelling in an aqueous solution of hydrolysed collagen (HC). A calculated amount of HC was added to 220 mL of distilled water and added to 20 g of PMAA microspheres to obtain microcapsules with 10 and 25 wt% of HC. Due to crosslinking, the PMAA-microspheres absorbed the HC-modified



solution without solubilisation. Later on the swollen PMAA-HC microcapsules were lyophilized to remove water.

#### *Evaluation of particle size*

The particle size distribution was characterized by laser scattering using a Coulter LS320 (Beckman). 10 mg of each sample were dispersed in acetone and an average of three experiments was recorded for each one.

#### *Morphological characterisation*

PMAA microspheres and PMAA-HC microcapsules were tested by means of scanning electron microscopy (SEM). Each sample was sputter-coated with gold and examined using a scanning electronic microscope (Zeiss DMS 960 model).

#### *Thermal characterization*

Crosslinking effect of MBA was evaluated by differential scanning calorimetry (DSC) using a DSC calorimeter 822<sup>e</sup>, (Mettler-Toledo (Switzerland)), operating at constant nitrogen flow of 40 mL·min<sup>-1</sup>, from 25°C until 200°C at a heating rate of 10°C·min<sup>-1</sup>. Thermal resistance was determined by thermogravimetric analysis in a TGA/DTA 851e thermal analyzer of Mettler-Toledo (Switzerland). Samples of 8 mg in average weight were heated from 50 to 650°C with a heating rate of 10°C·min<sup>-1</sup> in an inert atmosphere of nitrogen (40 ml·min<sup>-1</sup>).

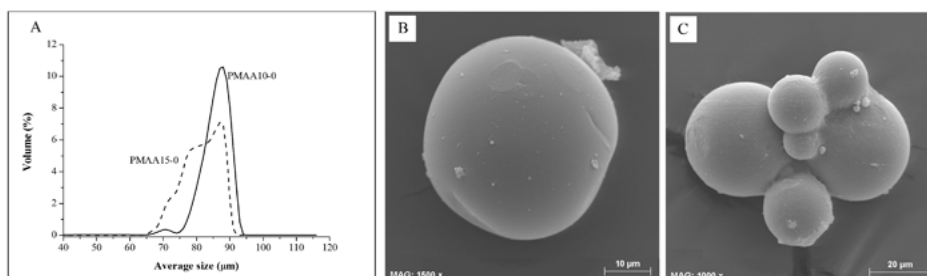
#### *Spectroscopic characterisation*

Samples of PMAA microspheres and PMAA-collagen microcapsules were tested using a Matson FTIR spectrophotometer (model Satellite). The experiment was executed in ATR mode, testing from 500 cm<sup>-1</sup> until 4000 cm<sup>-1</sup> with a resolution of 4 cm<sup>-1</sup>.

### **3. RESULTS AND DISCUSSION**

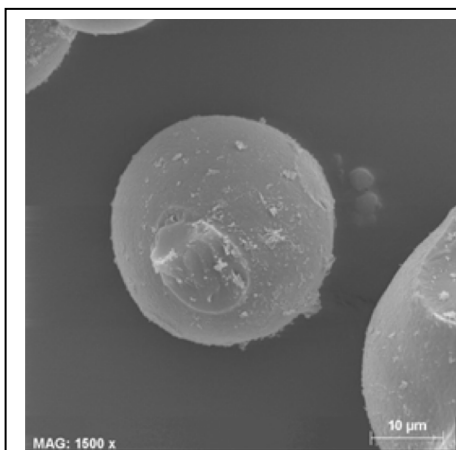
#### **3.1. Synthesis of microspheres**

The main target of this work is related with the preparation of non water soluble microspheres but with capacity to interact with aqueous media. Thus, to avoid solubilisation in water, neutralized MAA was copolymerised with specific quantities of MBA in order to obtain crosslinked microparticles. Contents of MBA lower than 10% did not produce stable particles and were partially solubilised in water. In the case of the formulations where MBA was added in higher content, between 10 and 15%, regarding MAA, they showed the formation of crosslinked networks, non soluble in water, and with a very high capacity for water swelling. Figure 1B shows SEM-pictures where a typical spherical shape of particles is obtained by suspension polymerisation.



**Fig. 1. A) Size distribution of microparticles. B) and C) SEM micrographs of PMAA10-0.**

The size of the microspheres, determined by SEM observation, is between 20-50 μm.



**Fig. 2. SEM micrograph of PMAA10-10 formulation**

This value is considerably low compared with that obtained by laser scattering, whose distribution is showed in figure 1A. The high diameter determined by laser scattering analysis can be related with the existence of aggregates of microparticles also observed by SEM and showed in figure 1C.

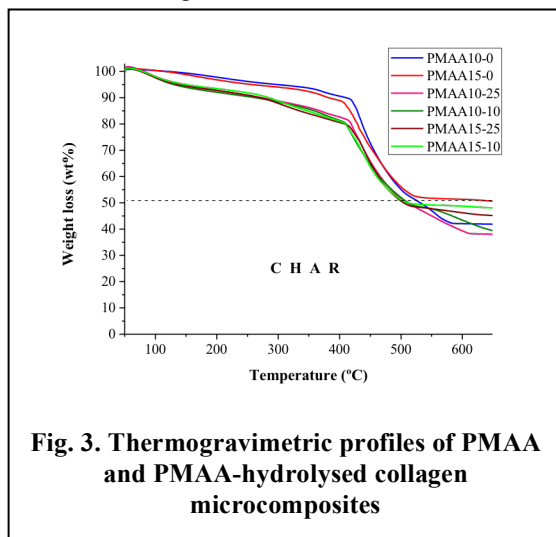
The high capacity for water absorption has been used to include HC in the PMAA-microsphere structure. HC was dissolved in distilled water and incorporated in the particle by means of an absorption mechanism. After liophilisation of the PMAA-HC system, microcapsules also kept a spherical morphology, confirming the

crosslinked nature of the PMAA matrix (figure 2). A very small amount of HC is observed on the surface of the microspheres demonstrating that the major amount is inside the particles, since the final weight of the composite is a sum the weights of both components.

### 3.2. Thermal stability of the microparticles

The weight loss of the materials subjected to high temperature is showed in figure 3. The microspheres based on PMAA show a good thermal stability until 200°C. At this temperature the material keep more than 96% of its weight, representing enough temperature to develop the application in the field of orthopaedic surgery. It must be noted that the working temperature of such materials should be close to physiological temperature (37°C). Once the temperature is higher than 200°C the weight loss is increased being the maximum rate of decomposition close to 475°C, independent on the MBA content. In the case of the PMAA-HC microcapsules, a first step the mass curve is observed close to 100°C, attributed to evaporation of absorbed water. A second step in the thermogram at 300°C is related with the degradation of hydrolysed collagen, whose maximum rate of decomposition is lower than that of PMAA. Finally, at 400°C the

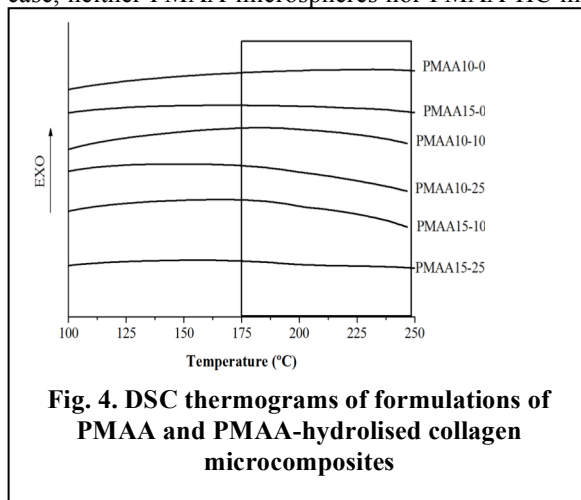
degradation of PMAA is started, at lower temperature than that of plain PMAA, attributed to the presence of HC.



A common aspect related with all of the formulations is the high level of char remaining after heating until 650°C. The amount of char after assay is in the range of 38-51%. This effect is common to the metal salts of methacrylates, which form char at low temperatures (Xue et al. 1997). For example, Sodium methacrylates give 55% of char at 500°C. In the case of this work, PMAA microparticles, based on sodium methacrylate due to prior neutralization of the monomer, gives 56% of char.

### 3.3. Glass transition and crosslinking

The evaluation of the thermal behaviour of the materials is showed in figure 4. In any case, neither PMAA-microspheres nor PMAA-HC microcapsules loaded with collagen,

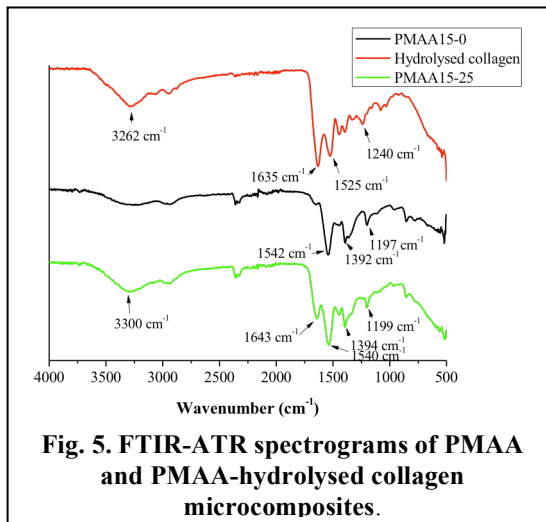


a clear glass transition has been observed. The presence of crosslinking points in the structure of the main component of the composite, poly(sodium methacrylate) determines a limitation in the movement and displacement of polymeric chains in the material. This result confirms again the crosslinking nature of the system, together with the swelling behaviour observed when HC was introduced, and is in agreement with literature.

Brock Thomas et al. (2006)

observed a shift in glass transition to higher temperature when PMAA is crosslinked with increasing quantities of allyl pentaerythritol (APE). Glass transition temperature ( $T_g$ ) of non crosslinked PMAA is reported as 178.4°C. The incorporation of increasing amounts of APE until 3 wt% shifts  $T_g$  until values close to 222.2°C. In our case no transition could be observed, in the experimental conditions, due to our high crosslinking level (10/15 wt% of MBA). Higher temperatures could not be assayed due to thermal decomposition of the material.

### 3.4. Spectroscopic characterization



PMAA-microspheres and PMAA-HC microcapsules of hydrolysed collagen were characterized by FTIR-ATR. Figure 5 shows the FTIR-spectrograms of pure HC, PMAA15-0 and PMAA15-25 formulations. The spectra confirm the presence of hydrolysed collagen in the particles: Bands at  $3300\text{ cm}^{-1}$  (N-H st, amide A) and  $1643\text{ cm}^{-1}$  (C=O st, amide I). On the other hand, the bands at  $1540\text{ cm}^{-1}$  (C(=O)-O<sup>-</sup> st),  $1394\text{ cm}^{-1}$  (C(=O)-O<sup>-</sup> as) and  $1199\text{ cm}^{-1}$  (C-C(=O)-O<sup>-</sup> st) reveals the structure of the methacrylic sodium salt.

### 4. CONCLUSIONS

Inverse suspension polymerization is a potential way to produce microcomposites loaded with active molecules with potential application as biomaterials for tissue engineering. By means this way microspheres of PMAA loaded with hydrolysed collagen has been obtained and characterized giving rise to 3D-networks with the capacity to interact with surrounding tissue. This methodology allows obtaining hydrophilic crosslinked systems to be loaded with macromolecules or drugs to be released directly in the implantation area.

### ACKNOWLEDGEMENT

Authors thank financial support to the Spanish Ministry of Science and Innovation from Spain (project MAT2010-18155). Franco-Marquès thanks financial support to University of Girona, Spain (doctorate grant BR-07/05).

### REFERENCES

- BROCK THOMAS, J. CREECY, C., MCGINITY, JW. AND PEPPAS, NA. (2006). Synthesis and Properties of Lightly Crosslinked Poly((meth)acrylic acid) Microparticles Prepared by Free Radical Precipitation Polymerization. *Polymer Bulletin*. 57, pp. 11-20.
- MÉNDEZ, JA, VAZQUEZ, B., GINEBRA, MP., GIL, FJ., MANERO, JM., PLANELL, JA. AND SAN ROMAN, J. (2002). Partially resorbable acrylic bone cements based on self-curing acrylic/phosphate glass. *Journal of Materials Science-Materials in Medicine*, 13, pp. 1251-1257.
- OESSER, J. AND SEIFERT, Á. (2003). Stimulation of type II collagen biosynthesis and secretion in bovine chondrocytes cultured with degraded collagen. *Cell and Tissue Research*. 311, pp. 393-399.
- PALOMINO, L., JIMENEZ, L. AND FERRERO, A. (2010). El dolor lumbar en el año 2009. *Rehabilitación*. 44, pp. 69-81.
- XUE, TJ., WILKIE, CA. (1997). Thermal degradation of poly(styrene-g-acrylonitrile). *Polymer Degradation and Stability*. 56, pp. 109-113.

## **Efecto del grado de fibrilación sobre las propiedades mecánicas de morteros de cemento reforzados con fibras vegetales**

**M. Ardanuy,**

Departament d'Enginyeria Tèxtil i Paperera. Universitat Politècnica de Catalunya,  
España.

**J. Claramunt,**

Departament d'Enginyeria Agroalimentària i Biotecnologia. Universitat Politècnica de  
Catalunya, España

**R. Arévalo,**

Departament d'Enginyeria Tèxtil i Paperera. Universitat Politècnica de Catalunya,  
España.

**J.A. García-Hortal**

Departament d'Enginyeria Tèxtil i Paperera. Universitat Politècnica de Catalunya,  
España.

### **RESUMEN**

En este trabajo se han llevado a cabo la preparación y caracterización de nuevos compuestos a base de morteros de cemento reforzados con fibras celulósicas nanofibriladas. El efecto del grado de fibrilación de las fibras sobre las propiedades mecánicas de los composites resultantes se presenta y analiza en base al tamaño final del refuerzo obtenido según la intensidad del tratamiento mecánico aplicado. Para ello se ha partido de fibras de sisal que han sido sometidas a un pulpeado mecánico suave para obtener las pulpas convencionales y a un pulpeado mecánico muy intenso para obtener celulosa nanofibrilada. Las pastas obtenidas han sido incorporadas y dispersadas homogéneamente en morteros de cemento, para posteriormente curar los compuestos durante 28 días. Finalmente se han determinado las propiedades mecánicas de los compuestos con ensayos de flexión. Los resultados indican como las fibras con un alto grado de fibrilación conducen a compuestos con un mayor módulo y resistencia comparados con los obtenidos con las fibras que únicamente han sido sometidas a un pulpeado mecánico suave.

### **1. INTRODUCCIÓN**

En los últimos años ha crecido considerablemente el interés en el uso de fibras vegetales como alternativas más respetuosas con el medio ambiente a los refuerzos convencionales empleados comúnmente en los materiales compuestos. Algunas de las ventajas de estas fibras respecto a las utilizadas habitualmente son su disponibilidad, carácter renovable, bajo costo, buenas propiedades de aislamiento térmico y acústico, excelentes propiedades mecánicas específicas, etc.

Por otra parte, en el campo de la ingeniería civil, se está realizando un importante esfuerzo para mejorar los materiales y las técnicas utilizadas desde el punto de vista medioambiental. En este sentido, el uso de materias primas procedentes de residuos, de fuentes renovables o simplemente más respetuosas con el medio ambiente ha aumentado notablemente en los últimos años. Así pues, además de por consideraciones ecológicas y de sostenibilidad, el uso de fibras vegetales para el refuerzo de matrices frágiles como las de los morteros de cemento constituye una interesante posibilidad que ofrece muchas ventajas respecto a la utilización de otros tipos de refuerzos (Savastano et al. 2005).

La mayoría de trabajos publicados hasta la fecha en el ámbito de morteros de cemento reforzados con fibras vegetales utilizan fibras de tamaño de unos pocos milímetros de longitud (2-10 mm) y diámetros del orden de unas pocas micras (10-30  $\mu\text{m}$ ) como pueden ser pulpas de maderas de coníferas fibras provenientes de hojas, como el sisal o abacá, linters de algodón, etc (Claramunt et al. 2011; Silva et al. 2010). A partir de estas fibras es posible, mediante el empleo de procesos mecánicos, químicos o enzimáticos, obtener fibras de tamaño nanométrico, aumentando así notablemente su potencial reforzante. Aunque estas nanofibras ya están siendo ampliamente utilizadas como refuerzo de matrices poliméricas, hasta donde nosotros conocemos, no se han encontrado trabajos en los que se describa su uso como refuerzo en matrices basadas en morteros de cemento.

## 2. MATERIALES Y PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES

### 2.1 Materiales

Para preparar los compuestos se usó un cemento del tipo I según la normativa española UNE-EN 197-1:2000 que fue suministrado por *Ciments Molins*. La arena, de *Sibelco*, fue triturada en un molino de bolas a 400 rpm durante 5 minutos con el objeto de tener un tamaño medio máximo de partícula de 0.1 mm. Se utilizó además un fluidificante (Sika Viscocrete-3425 suministrado por Sika S.A.U.) para ayudar al mezclado con las fibras con una dosificación máxima de 40 g de fluidificante /1000 g de cemento.

Las fibras de Sisal (*Agave sisalana*), en forma de pasta química a la sosa-antraquinona, fueron amablemente suministradas por CELESA.

### 2.2. Tratamiento de las fibras

Las fibras de celulosa nanofibrilada fueron preparadas mediante la aplicación de un proceso de refinado intenso utilizando la *pila holandesa* y siguiendo la norma ISO 5264/ 1-1979 (E): se añadieron 360 gramos de pasta de sisal seca a agua desionizada hasta obtener un volumen total de 23 litros, correspondiente a un porcentaje de fibras en masa del 1.57 %, estudiándose los siguientes tiempos de refinado: 1, 2, 3, 4, 5 y 6 horas.

### 2.3. Caracterización de las fibras

En primer lugar se realizó una caracterización preliminar de la pasta de sisal sin fibrilar. La longitud, anchura, masa lineal y índice de curvatura de las fibras fueron determinadas en un Analizador Kajaani FS300 siguiendo la norma ISO 16065-1 sobre una muestra de aproximadamente 5000 fibras. La resistencia intrínseca, por su parte, fue determinada con el índice de tracción *zero-span* (ISO 15361:2000) usando un Pulmac tester. Siguiendo la normativa ISO 15361:2000 (E), el índice de tracción se calcula a partir de la ecuación (1).

$$Z_I = \frac{Z_T}{G} \quad (1)$$

donde  $Z_I$  es el índice de tracción *zero-span* (kN.m/g);  $Z_T$  es la Resistencia a tracción *zero-span* (kN/m) y  $G$  es el gramaje de la hoja (g/m<sup>2</sup>).

Para poder realizar estos tests fue necesario preparar hojas homogéneas de sisal con un gramaje de entorno a 60g/m<sup>2</sup>. Las probetas (un mínimo de 10) fueron troqueladas de las hojas siguiendo la norma ISO 15361:2000 (E).

En cuanto a las pastas fibriladas, se analizó su microestructura y morfología a partir de observaciones de microscopía electrónica de barrido (SEM), usando un microscopio JEOL JSM-S610 y un voltaje de 10 kV.

## 2.4. Preparación y caracterización de los compuestos

### 2.4.1. Composición de los morteros de cemento

Para poder analizar y comparar el efecto de refuerzo de las microfibras y las nanofibras de sisal en los morteros de cemento, se prepararon dos series de compuestos con ambos refuerzos. La relación cemento: arena: agua utilizada fue 1:1:0.46 para las muestras con sisal sin fibrilar y 1:1:0.67 para las muestras con el sisal nanofibrilado. En ambos casos la cantidad de fibra fue del 4% en peso. Este porcentaje ha sido optimizado en previos estudios (Ardanuy et al. 2011; Claramunt et al. 2011) y es el máximo que permite una distribución homogénea de las fibras en los compuestos.

### 2.4.2. Preparación de las probetas

Para la caracterización mecánica de los compuestos se prepararon probetas prismáticas utilizando un molde del tipo UNE-EN 196-1:2005 con unas dimensiones internas de 40x40x160 mm<sup>3</sup> y especialmente modificado para permitir una compresión de las muestras hasta un espesor de 20 mm (modificación que también es útil para eliminar el exceso de agua y facilitar la compactación del material). Una vez preparadas las probetas, fueron endurecidas en una cámara de curado durante 28 días a una temperatura de 20 ± 1 °C con un 95% de humedad relativa.

### 2.4.3. Caracterización de los compuestos

Los ensayos realizados para determinar las propiedades mecánicas se llevaron a cabo siguiendo el procedimiento descrito por la norma UNE-EN 196-1:2005. Para ello se utilizó una máquina universal de ensayos Incotecnic equipada con una célula de carga de 30 kN, y utilizando la configuración de flexión por res puntos con una velocidad de carga de 50 ± 10 N/s.

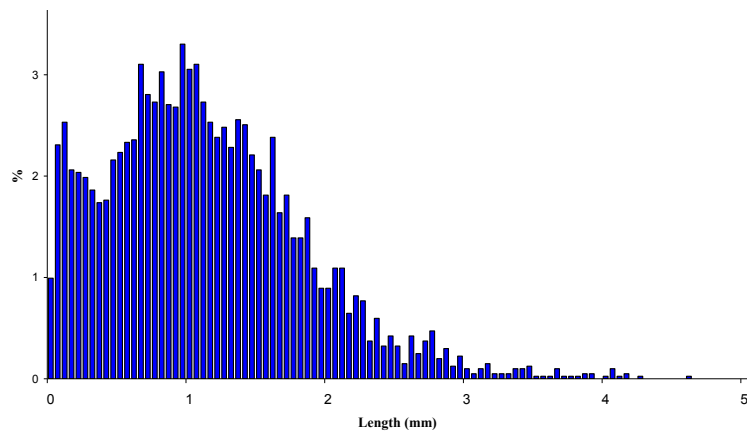
## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 3.1. Caracterización preliminar de las fibras de sisal

La Tabla 1 muestra los resultados de la caracterización física y morfológica de las fibras de sisal antes de someterlas al proceso de fibrilación y la Figura 1 ilustra la distribución de las longitudes de dichas fibras relativa a su peso medida con el analizador Kajaani.

Longitud Mm	Anchura µm	Relación de aspecto (longitud/anchura)	Índice de curvatura (%)	Finos (%)	$Z_I$ (KNm/Kg)
1.14	15.9	71.4	26.2	7.9	130±12

Tabla1. Resultados de la caracterización de las fibras de sisal de partida



**Fig. 1. Distribución de la longitud de las fibras de la pasta de sisal sin tratar.**

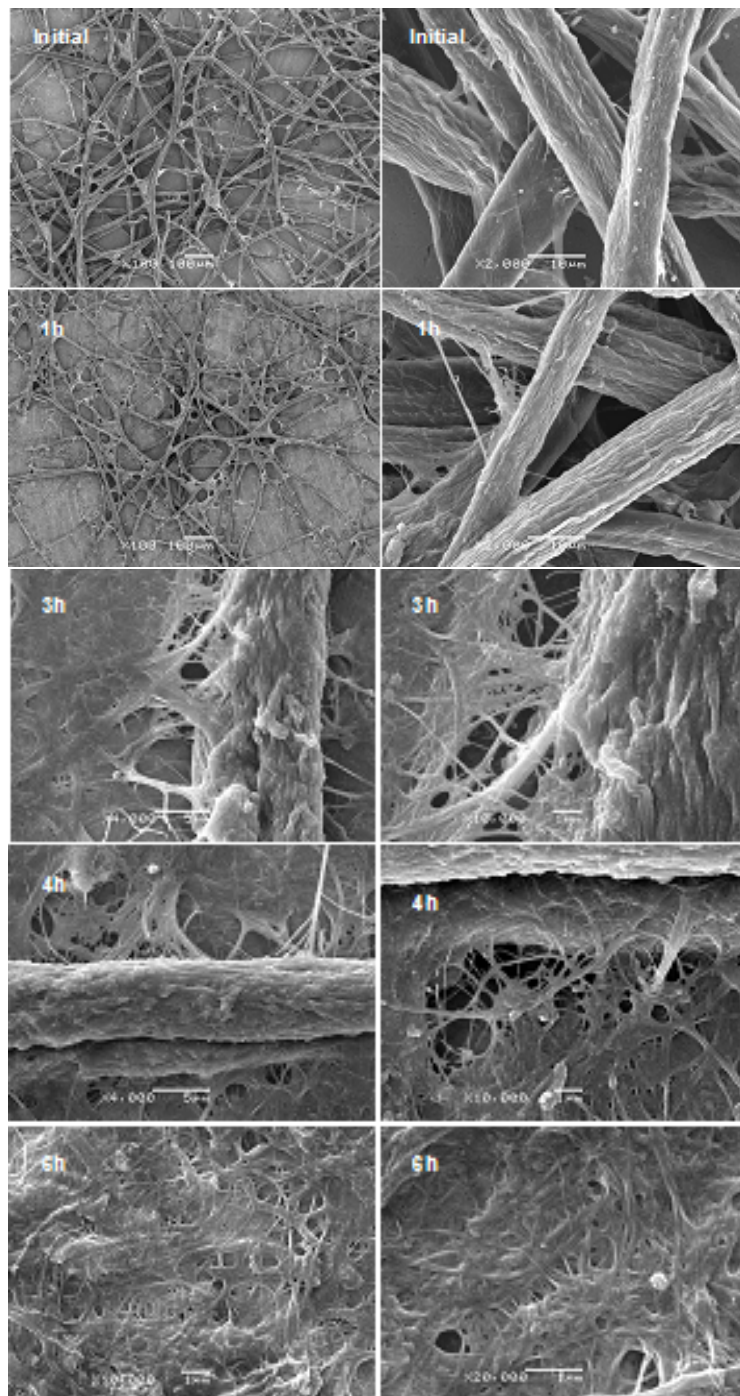
Tal como se puede ver, la mayoría de las fibras presentan longitudes inferiores a 3 mm (con una media de 1.14 mm) y diámetros de entorno a  $16\ \mu\text{m}$ . Estas fibras presentan un índice de tracción entorno a 130 kNm/Kg, en coherencia con las propiedades mecánicas del sisal (García-Hortal 2007).

### **3.2. Efecto del tratamiento en la morfología de las fibras de sisal**

Antes de preparar los compuestos se realizó un análisis de la microestructura y morfología de las pastas de las fibras en función del tiempo de refinado con el objeto de determinar el tiempo óptimo que nos permitiese obtener nanofibrillas de sisal.

En la Figura 2 se muestran las micrografías de la pasta de sisal inicial (primera fila), y de las pastas obtenidas después de una hora de refinado (segunda fila), 3 horas (tercera fila), 5 horas (cuarta fila) y 6 horas (sexta fila) de refinado respectivamente. Como se puede ver, las fibras de sisal de partida tienen diámetros en el rango de 10 a  $20\ \mu\text{m}$  en coherencia con las medidas obtenidas con el analizador Kajaani (Tabla 1). Después de 1 hora de refinado las fibras mantienen prácticamente sus dimensiones, aunque empieza a observarse una fibrilación externa. Después de 3 horas ya se puede observar claramente la fibrilación externa y con 4 horas de refinado se obtiene ya un alto grado de fibrilación reduciéndose el diámetro inicial de las fibras hasta aproximadamente  $5\ \mu\text{m}$  como consecuencia de dicha fibrilación. Así, el refinado conduce a la formación de fibrillas de celulosa incrementando considerablemente la superficie específica de las fibras y por tanto su potencial capacidad de refuerzo. Un refinado hasta 6 horas, por su parte, conduce a la formación de fibras ramificadas de tamaño nanométrico, con diámetros de entre 25 y 250 nm. Así, la mayor resistencia intrínseca de estas nanofibrillas, junto con el aumento de su relación de aspecto, pueden incrementar considerablemente el potencial de refuerzo de estas pastas. Además, la alta superficie específica puede potencialmente favorecer una mayor interacción con la matriz, conduciendo a compuestos con una mayor transferencia de esfuerzos fibra-matriz. Teniendo en cuenta lo mencionado anteriormente, se escogió como tiempo óptimo el de 6 horas, ya que este conduce a una pasta con fibras de tamaños nanométricos.





**Fig. 2. Micrografías SEM de las fibras después de diferentes tiempos de refinamiento.**

### 3.3. Efecto del grado de refino sobre las propiedades mecánicas de los compuestos

En la Tabla 2 se muestran los resultados de las propiedades mecánicas de los compuestos preparados con las fibras de sisal sin fibrilar y los de las fibras de sisal nanofibriladas. Se puede observar un claro incremento tanto del módulo de flexión (entorno al 80%) como de la resistencia máxima (entorno a 40%) para los compuestos reforzados con las nanofibrillas respecto a los reforzados con las microfibras. Estos resultados se explicarían por una parte la mayor resistencia intrínseca de las nanofibrillas, lo cual conduce a materiales con mayor módulo, y por otra, por la mayor superficie específica de éstas, lo cual resulta en un incremento de las interacciones fibra-matriz y, en consecuencia, en una mejor transferencia de esfuerzos. Por otra parte, como consecuencia de la mayor rigidez de las nanofibrillas, estos compuestos muestran una menor energía de fractura respecto a los reforzados a nivel micrométrico.

Compuesto de mortero de cemento	Módulo de flexión (GPa)	Resistencia a flexión (MPa)	Energía de Fractura (J)
Reforzado con sisal sin fibrilar	2.4±0.1	10.3±0.6	759±78
Reforzado con sisal nanofibrilado	4.1±0.1	14.0±0.6	357±48

Tabla 2. Resultados de los test de flexión de los compuestos.

## 4. CONCLUSIONES

Se han preparado con éxito compuestos a base de morteros de cemento reforzados con pasta de fibras de sisal convencionales y pastas con un alto grado de fibrilación, presentando éstos últimos un considerable mayor módulo y resistencia respecto a los primeros. Así, aunque son necesarios estudios posteriores, estos primeros resultados confirman el mayor potencial de refuerzo de las pastas nanofibriladas.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al MICINN la financiación del proyecto BIA2006-11302.

## REFERENCIAS

- ARDANUY, M., CLARAMUNT, J., GARCÍA-HORTAL, J.A. Y BARRA, M. (2011). Fiber-matrix interactions in cement mortar composites reinforced with cellulosic fibers *Cellulose* 18, pp. 281-289.
- CLARAMUNT, J., ARDANUY, M., GARCÍA-HORTAL, J.I. Y TOLÊDO-FILHO, R.D. (2011). The hornification of vegetable fibers to improve the durability of cement mortar composites. *Cem Concr Compos* 33, pp. 586-595.
- GARCÍA-HORTAL, J.A. (2007). Fibras papeleras, Edicions UPC, Barcelona.
- SAVASTANO, H., WARDEN, P.G. Y COUTTS, R.S.P. (2005). Potential of alternative fibre cements as building materials for developing areas. *Cem Concr Compos* 25, pp. 585-592.
- SILVA, F.A., TOLÊDO FILHO, R.D., MELO FILHO, J.A., REGO FAIRBAIRN, E.M. (2010). Physical and mechanical properties of durable sisal fiber-cement composites. *Constr Build Mater* 24 pp. 777-785.

## **Aplicación de la tecnología de plasma a materiales naturales**

**C. Rodríguez-Villanueva, J. Abenojar,**

Grupo de Comportamiento en Servicio de Materiales. IAAB.

Universidad Carlos III de Madrid, España.

**A. Queirós Barbosa, L. da Silva,**

IDMEC – Instituto de Engenharia Mecânica – Pólo FEUP.

Universidade do Porto, Portugal

**J. C. del Real**

Departamento de Ingeniería Mecánica, Universidad Pontificia Comillas,  
Madrid, España.

### **RESUMEN**

El corcho es uno de los mejores materiales naturales con propiedades como aislante y fonoabsorbente, impidiendo el paso de sonidos en los ambientes en los que se aplica, gracias a su porosidad. También es un buen amortiguador de vibraciones. Pero a su vez el corcho es un material impermeable al agua. Los paneles de corcho hay que adherirlos a otros materiales para fabricar materiales compuestos tipo sándwich o para fabricar aglomerados, siendo entonces una desventaja su falta de mojabilidad. En este trabajo se propone mejorar la mojabilidad del corcho mediante tratamientos de plasma, tanto a presión atmosférica como a baja presión. En una primera parte del trabajo se optimiza las variables de los tratamientos superficiales. La caracterización de la superficie se realiza mediante medidas de ángulo de contacto y mediante microscopía electrónica de barrido (MEB). El resultado del tratamiento se evalúa mediante ensayos de adherencia. El tratamiento con plasma aumenta la energía superficial y en consecuencia la mojabilidad del corcho.

### **1. INTRODUCCIÓN**

España es el segundo país después de Portugal con mayor número de hectáreas de bosques de alcornoques. El corcho es la corteza del alcornoque (*Quercus suber* L.), que es periódicamente cosechada del árbol, generalmente cada 9-12 años, dependiendo del país. El *Quercus suber* L es un alcornoque de crecimiento lento, que solo se da en regiones específicas del Oeste Mediterráneo (Portugal, España, sur de Francia, parte de Italia, el norte de África) y China (Costa et al. 2003). Este árbol requiere de gran cantidad de luz solar y una combinación muy inusual de escasez de precipitaciones y un poco de humedad. Europa posee alrededor del 60% de la superficie total de la producción y produce más del 80% de corcho del mundo (Barberis et al. 2003).

Portugal es el principal productor de corcho y procesa tres cuartas partes de todos los productos derivados del corcho. La calidad y el espesor de la corteza varían en función de crecimiento específico de un árbol (Pereira, 1984).

El corcho es el único material natural y renovable que posee una combinación de propiedades que lo hace útil para muchas aplicaciones. Dentro de estas propiedades se pueden mencionar un alto coeficiente de fricción, resistencia a tracción, alta absorción de energía, excelentes propiedades de aislamiento y casi nulo coeficiente de Poisson, baja densidad, alta compresibilidad, alta elasticidad, alta impermeabilidad (Silva et al, 2005). Hasta el momento ningún material de síntesis puede reproducir las propiedades físicas del corcho.

Durante varios siglos, el corcho ha demostrado ser el cierre más eficaz para las botellas de vino, protegiendo sus cualidades y permitiendo que se desarrolle y mejore con el tiempo. La tecnología de botellas de vino con tapón de corcho fue perfeccionado por los monjes benedictinos en el siglo VII (Gibson et al. 1981). Durante la producción de tapones, una gran cantidad de corcho no se utiliza porque no es adecuado o se desecha durante la producción. Este material es granulado y se utiliza en una variedad de aplicaciones, principalmente para la producción de aislamientos de corcho. Estos aglomerados se pueden utilizar para revestimientos de paredes y suelos, aunque son posibles otras aplicaciones como suelas de zapatos y utensilios decorativos (Christian, 2003).

Otra aplicación importante es la construcción de estructuras tipo sándwich. En estas estructuras, según Jaskula et al (2011), las caras son laminas delgadas de materiales con alta rigidez, como el acero, aleaciones de aluminio, plásticos, y el núcleo puede ser de chapa ondulada o espuma de plástico, caucho, corcho, etc. En general, los paneles sándwich son ligeros, tienen muy buenas propiedades de aislamiento térmico y acústico, y al mismo tiempo tienen una gran rigidez y puede resistir grandes cargas externas.

Por su gran número de aplicaciones, además de ser un producto natural hace que sea necesario profundizar en el estudio de este material. Esto unido al proceso de cambio que se está llevando a acabo en la industria de los adhesivos, pasando de utilizar solventes orgánicos a solventes acuosos, nos lleva a plantear el objetivo de este proyecto: estudiar la viabilidad de aumentar la mojabilidad del corcho mediante procesos de plasma de baja presión (PBP) y procesos de antorcha de plasma atmosférico (APPT). Estos procesos tan aplicados en polímeros (Abenojar et al. 2009, Encinas et al. 2010) aumentan la energía superficial y generalmente mejoran la adherencia.

## 2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

El corcho utilizado para la realización de este trabajo es suministrado por Amorim Cork Composites (Mozelos VFR, Portugal) en planchas de 200 mm x 100 mm x 12 mm. Esta plancha es cortada en probetas de 20 mm x 50 mm x 13 mm para el estudio de energía superficial, y de 50 mm x 50 mm x 13 mm para el ensayo de adherencia.

Como adhesivo se utiliza el Araldite 2020 de Huxtsman Advanced Materials (Pamplona, España), adhesivo epoxi bicomponente (100/30 en peso) de baja viscosidad (150 mPa·s) que cura a temperatura ambiente en 24 horas.

El equipo de plasma atmosférico utilizado es de Plasma Treat GmbH (Steinhagen, Germany) opera a una frecuencia de 17 kHz y una descarga de alta tensión de 20 kV, esta provisto con una antorcha rotatoria (1900 rpm). El sistema contiene una plataforma

que permite controlar la velocidad del tratamiento de forma automática. Después de probar con diferentes velocidades y diferentes alturas de la antorcha a la pieza, los tratamientos se realizan a una altura de 8 mm y 5 m/min de velocidad.

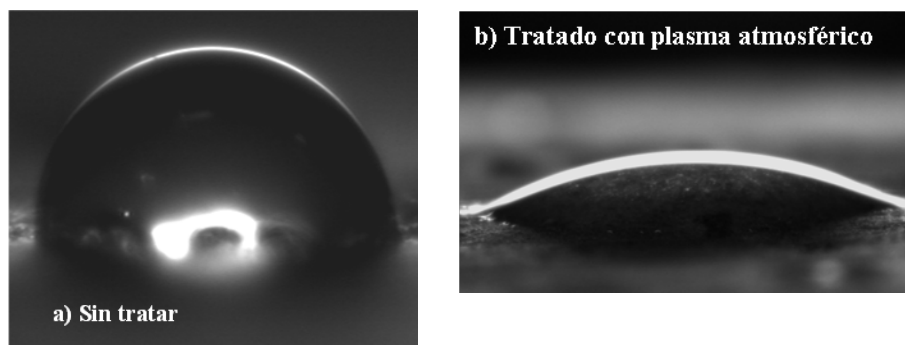
El tratamiento de plasma de baja presión se realiza en una cámara Plasma Cleaner de Harrick Plasma (Ithaca, NY, USA), utilizando aire como gas para producir el plasma a una presión de 300 mtorr. Igual que en los tratamientos de plasma atmosférico se optimiza el tratamiento y se usándose una potencia de 18 W y un tiempo de 40 s de permanencia en la cámara.

La mojabilidad de los materiales fue evaluada con un goniómetro OCA 15 (DataPhysics, Neurtek Instruments, Eibar-España). Para la realización de las medidas de ángulo de contacto las muestras fueron metidas en una cámara a 25 °C saturada con el vapor del líquido que se va usar para las medidas. Los líquidos utilizados fueron agua destilada, glicerol y diiodometano. El valor de los tres líquidos permite obtener el valor de energía superficial del corcho. El método que se ha utilizado es de Owens-Wendt-Rabel-Kaelble (OWRK), calculando la parte dispersa y polar de la energía superficial.

El equipo usado para el ensayo de adhesión es el medidor de adherencia electrónico KN-10 de Neurtek (Barcelona, España), realizando el ensayo según norma ASTM D 4541 (Standard Test Method for Pull-Off Strength of Coatings Using Portable Adhesion Testers).

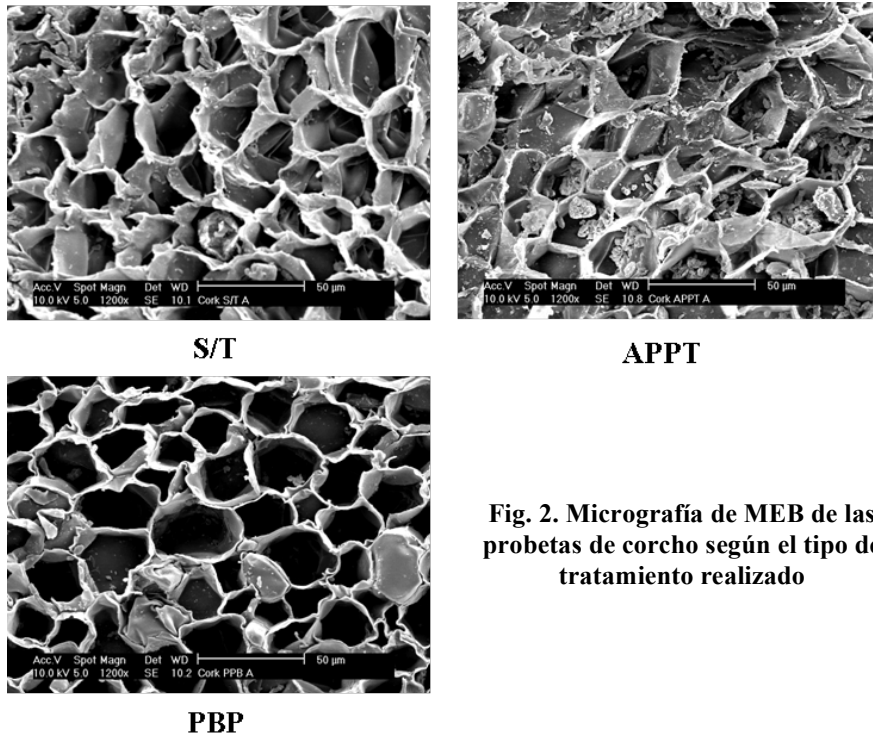
### 3. RESULTADOS

Cuando el corcho no ha sido tratado presenta una baja mojabilidad, el aspecto de una gota de agua es el observado en la Fig. 1 a), donde el ángulo de contacto es mayor de 90 °. Cuando se realiza el tratamiento (Fig. 1 b), el agua moja al corcho, observando ángulos de contacto de aproximadamente 30 ° o inferiores. Esto sucede con los dos tratamientos realizados, el PBP y APPT. El corcho pase de no ser mojado por el agua (hidrofóbico) a ser mojado (hidrofílico).

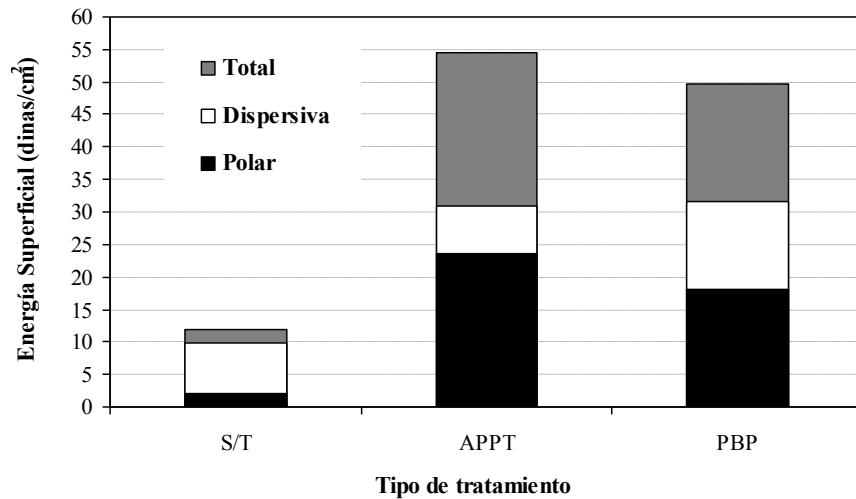


**Fig. 1. Aspecto de la gota de agua depositada sobre el corcho.**

La Fig. 2 muestra el aspecto superficial del corcho antes y después de los tratamientos. Se observa un cambio en las dimensiones de las celdillas y una mayor cantidad de material de desecho en los tratamientos más agresivos (con APPT).



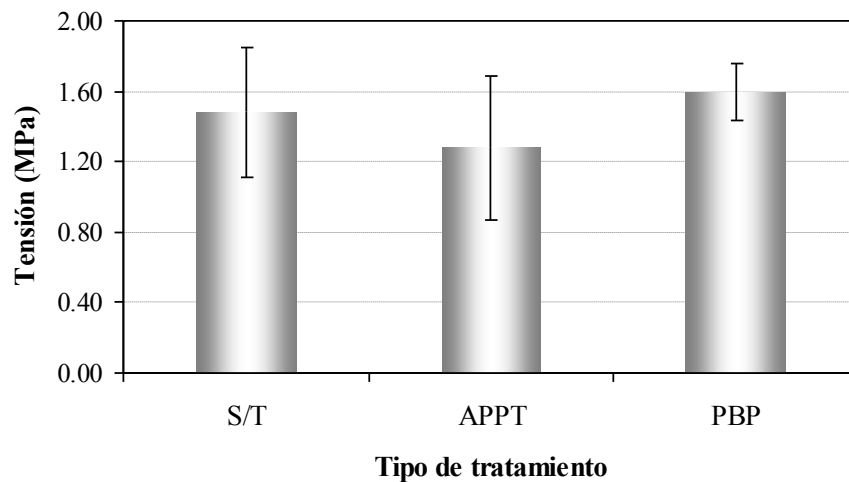
**Fig. 2. Micrografía de MEB de las probetas de corcho según el tipo de tratamiento realizado**



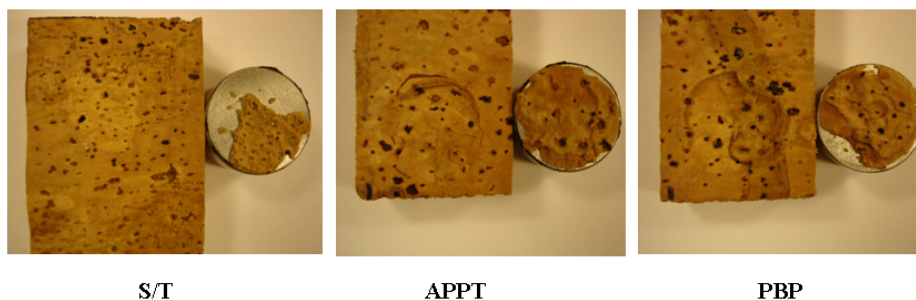
**Fig. 3. Variación de las componentes de la energía superficial con los tratamientos.**

Los valores de ángulo de contacto están de acuerdo con lo observado en las energías superficiales (Fig. 3), donde valores de energía superficial de aproximadamente 12 dinas/cm<sup>2</sup>, pasan a 50 dinas/cm<sup>2</sup> o más una vez realizados los tratamientos. En los dos tratamientos aumenta tanto la parte dispersa como la polar de la energía superficial. El aumento de la parte dispersa es prácticamente igual para los dos tratamientos, mientras que la parte polar aumenta más en los tratamientos APPT.

Como se observa en la Fig. 4, los valores de resistencia son similares en los tres casos. Si solo se tiene en cuenta el valor numérico de la medida (y no su error), incluso se puede decir que se produce una disminución de la resistencia a tracción del corcho, en los tratamientos APPT –más agresivos, más parte polar de la energía superficial-. Aunque, en realidad no se está produciendo cambio, ya que las barras de error se solapan. En resumen, el aumento tan significativo de la energía superficial no se corresponde con un aumento de la adherencia.



**Fig. 3.** Variación de la resistencia a tracción de las probetas de corcho con y sin tratamiento.



**Fig. 4.** Variación del tipo de rotura de las probetas de corcho con y sin tratamiento.

Aunque la mojabilidad de la superficie no ha influido en la resistencia mecánica de la unión adhesiva si se está produciendo un cambio. Este cambio viene asociado al modo de fallo de la unión (Fig. 4). En general, el modo de fallo es por sustrato, ya que el adhesivo está sobredimensionado para esta aplicación. En el caso de los dos tipos de tratamientos con plasma el fallo se produce siempre por sustrato (Fig. 4 b y c), mientras que en las piezas sin tratar el fallo se produce, en algunas ocasiones, mediante un modo de fallo mixto (adhesivo/cohesivo) (Fig. 13 a). A partir de estos resultados se puede concluir que aunque no se produzca un aumento de la resistencia si se obtiene una mayor fiabilidad y reproducibilidad de la unión adhesiva.

#### 4. CONCLUSIONES

Las conclusiones preliminares de este trabajo se pueden resumir en:

- El tratamiento de plasma aumenta la energía superficial del material. Siendo el tratamiento APPT el que más aumenta la parte polar de ésta.
- El adhesivo utilizado está sobredimensionado para este material, rompiendo mayoritariamente el sustrato en vez del adhesivo.
- El aumento que se produce en la mojabilidad con los dos tratamientos, no implica un aumento de la resistencia mecánica de la unión adhesiva; aunque sí un cambio en el modo de fallo de la unión.
- En el corcho sin tratar el modo de fallo es adhesivo o mixto por sustrato, pasando a un modo de fallo siempre cohesivo por sustrato en el corcho tratado por ambos métodos.

#### REFERENCIAS

- ABENOJAR, J., TORREGROSA-COQUE, R., MARTÍNEZ, M. A. AND MARTÍN-MARTÍNEZ, J. M. (2009). Surface modifications of polycarbonate (PC) and acrylonitrile butadiene styrene (ABS) copolymer by treatment with atmospheric plasma. *Surface & Coatings Technology*, 203, pp. 2173-2180
- BARBERIS, A.; DETTORI, S. AND FILIGGHEDDU, M. R. (2003), *J. Arid Environ.*, 54, pp 565–569.
- CHRISTIAN, B. (2003). Shoe sole, EP1314370, European Patent Office, Munich.
- COSTA, A.; PEREIRA, H.; OLIVEIRA, A. (2003), *Ecol. Manage.* 175, pp 239–246.
- ENCINAS, N.; DÍAZ-BENITO, B.; ABENOJAR, J. AND MARTÍNEZ, M. A. (2010). Enhancement of polyolefins surface energy by atmospheric pressure plasma torch. *Surface and Coatings Technology*, 205, pp. 396-402
- GIBSON, L. J.; EASTERLING, K. E. AND ASHBY, M. F. (1981). *Proc. R. Soc. Lond. A Mater*, A377, pp 99–117.
- JASKULA, L. AND ZIELNICA, J. (2011). Large displacement stability analysis of elastic-plastic unsymmetrical sandwich cylindrical shells. *Thin-Walled Structures* 49 pp. 611–617.
- PEREIRA H., (1984): Boletim do Instituto dos Produtos Florestais – *Cortiça*, 545, pp 99–112.
- SILVA, S. P.; SABINO, M. A.; FERNANDES E. M.; CORRELO, V. M.; BOESEL, L. F AND REIS, R. L.. (2005), Cork: properties, capabilities and applications. *International Materials Reviews* 50, pp 345- 365



## **Extracción de nano-refuerzos de celulosa a partir de la biomasa**

**G. Mondragon, A. Arbelaiz, A. Retegi, I. Algar, C. Peña, I. Mondragon,**  
Departamento de Ingeniería Química y Medio Ambiente, Grupo ‘Materiales +  
Tecnologías’, Escuela Politécnica. Universidad País Vasco/ Euskal Herriko  
Unibertsitatea. Donostia - San Sebastián, España.

**S. Fernandes**

Departamento de Ingeniería Química y Medio Ambiente, Grupo ‘Materiales +  
Tecnologías’, Escuela Politécnica. Universidad País Vasco/ Euskal Herriko  
Unibertsitatea. Donostia - San Sebastián, España.  
Departamento de Química/CICECO. Universidad de Aveiro. Aveiro, Portugal

### **RESUMEN**

El empleo de tratamientos específicos, químicos, mecánicos y enzimáticos posibilita el aislamiento de nanofibras y whiskers (nanocristales) de celulosa de distintos tipos de plantas, que permiten el desarrollo posterior de nanobiocomposites con matrices poliméricas. Este trabajo muestra vías para la obtención de nano-refuerzos de celulosa a partir de plantas utilizando tanto metodologías de Química tradicional como de Química Verde.

### **1. INTRODUCCIÓN**

El crecimiento de la importancia actual de los materiales lignocelulósicos se debe a la necesidad por desarrollar nuevas actividades y por la preocupación creciente por los problemas medioambientales originados por el uso de materiales fósiles no renovables.

Una de las áreas de investigación que ha evidenciado un desarrollo importante en la última década corresponde al estudio de nanobiocomposites, materiales en los que la matriz polimérica, que también puede ser de origen natural, está reforzada mediante nano-refuerzos (1 a 3 dimensiones) que pueden ser de origen natural, inorgánico o metálico. De cara tanto a optimizar el rendimiento de sus prestaciones como para optimizar las propiedades interfaciales con la matriz de cara a conseguir mejorar la conducta final de este tipo de materiales, estos nano-refuerzos se han de encontrar adecuadamente dispersados.

Las plantas en la Naturaleza tienen una organización jerarquizada, que parten desde un haz de moléculas individuales de celulosa formando una fibrilla elemental. Cada haz de éstas constituyen una nanofibra de celulosa (dimensiones a nanoescala), que en su combinación con otras lleva hasta la fibra microscópica de celulosa que también constituye haces combinándose en la Naturaleza con lignina, hemicelulosas, proteínas y pectinas, constituyendo la suma de todos estos componentes la estructura básica de las paredes celulares de las plantas (Retegi 2009). Para el aislamiento y posterior uso de las

nanofibras individuales es necesario separar el resto de componentes por vías adecuadas. En la Tabla 1 se muestra la composición química y algunos parámetros estructurales de algunas fibras naturales.

Fibra	Celulosa %	Hemicelulosa %	Lignina %	Extraíbles %	Cenizas %	Pectinas %	Ceras %
Yute	61-71	14-20	12-13	/	/	0.2	0.5
Lino	71-78	19-21	2	2	1.5	2	2
Cáñamo	70-74	18-22	4-6	4	3	0.9	1
Kenaf	53-57	15-19	6-9	3	5	/	/
Sisal	67-78	10-14	8-11	/	/	10	2
Algodón	83	6	/	/	/	/	0.6

**Tabla 1. Composición química de distintas fibras (Bogoeva-Gaceva et al. 2007)**

Para la obtención de nano-refuerzos de celulosa se ha partido de varias fibras de origen vegetal, como sisal y cáñamo así como celulosa microcristalina. Para la extracción de dichos refuerzos se han usado metodologías de Química tradicional y Química Verde.

## 2. EXPERIMENTAL

Se han utilizado fibras vegetales como sisal y cáñamo verde, Celesa, y celulosa microcristalina (MFC), Sigma. Se han empleado NaOH, ácido acético, ácido nítrico, ácido fórmico, ácido sulfúrico y ácido clorhídrico, Panreac.

Para la extracción de las nano-refuerzos de celulosa se ha llevado a cabo una sucesión de tratamientos químicos.

**Mercerización (M).** Las fibras se han tratado con una solución de NaOH con una relación fibra/solución de 1 g fibra vegetal/20 mL. La reacción se ha realizado con agitación continua a 95-100 °C, y posterior filtrado y secado a 60 °C (Retegi 2009).

**Organosolv (O).** Se ha utilizado una solución compuesta por ácido fórmico, ácido acético y agua (30/60/10 en volumen), añadiendo HCl como catalizador a 85 °C, posterior filtrado y secado a 60 °C (Sun et al. 2004).

**Acetilación (A).** Las fibras se han tratado con una disolución formada por ácido acético y ácido nítrico con relación fibra/ácido 0.6 g fibra/12 mL ácido acético y 0.6 g fibra/2 mL ácido nítrico. La reacción se ha efectuado con agitación continua a 95-100 °C, y posterior filtrado y secado de la masa fibrosa a 60 °C (Retegi 2009).

**Hidrólisis ácida (HA).** Se han empleado disoluciones de ácido sulfúrico en distintas concentraciones con agitación continua a 45 °C en distintos tiempos, posteriormente centrifugando y dializando (Dong et al. 1998, Bondenson et al. 2006).

En la caracterización de las fibras, se ha utilizado un microscopio de fuerza atómica en modo Tapping (TM) preparando las muestras mediante casting en soporte de mica.

## 3. RESULTADOS

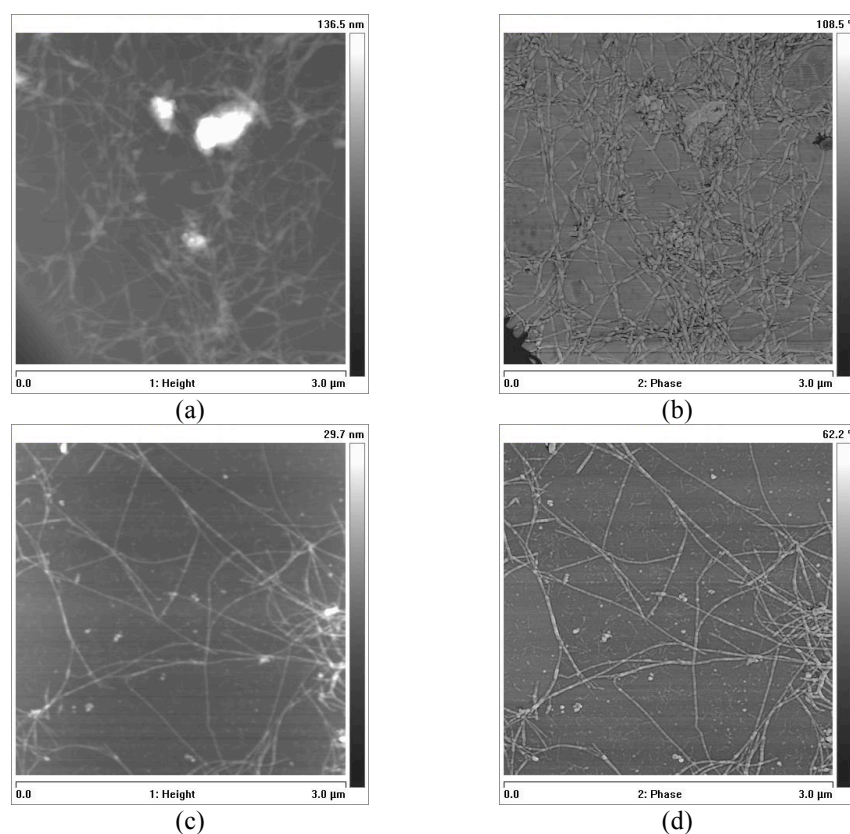
Se presentan resultados basados en la caracterización morfológica de las nanofibras extraídas con tratamientos partiendo desde fibras vegetales de tipo sisal. Aspectos como la morfología estructural (diámetro, longitud,...) son analizados en profundidad para

definir un protocolo de actuación para el aislamiento de dichos nano-refuerzos de celulosa a partir de distintas plantas. En la Tabla 2 se identifica cada tratamiento realizado.

REFERENCIA	SIGNIFICADO
SMA	Sisal mercerizada, acetilada
SOA	Sisal organosolv, acetilada
SMAH	Sisal mercerizada, acetilada, hidrolizada
MFC comercial	Celulosa microcristalina comercial, hidrolizada

**Tabla 2. Identificación de los distintos tratamientos químicos evaluados mediante AFM.**

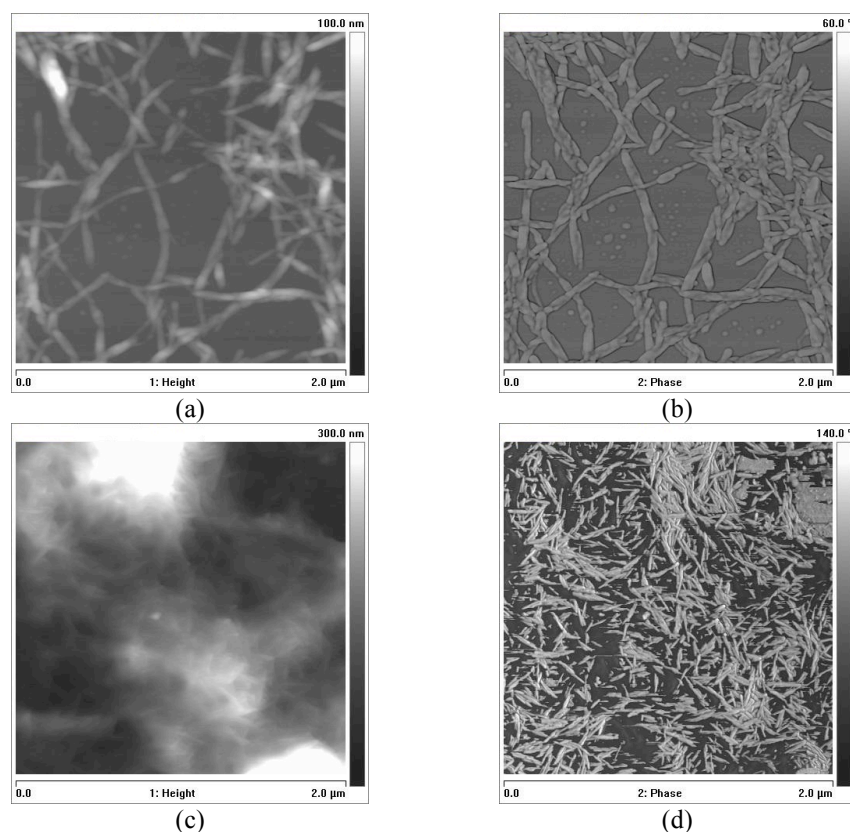
En la Figura 1 se muestra las imágenes de altura y fase de nano-refuerzos de celulosa después de los tratamientos SMA y SOA.



**Fig. 1. Imágenes AFM de SMA y SOA: a) altura, (b) fase (3 μm x 3 μm), y (c) altura y (d) fase (3 μm x 3 μm), sin sonicación, 60 min.**

El diámetro de las nanofibras de celulosa oscila entre 30 y 60 nm. De cara a la consecución de nanocristales de celulosa es necesario realizar una posterior hidrólisis ácida para eliminar la zona amorfa de la celulosa.

En la Figura 2 se muestran las imágenes de altura y fase de celulosa microcristalina comercial y sisal después de hidrólisis ácida.



**Fig. 2. Imágenes de AFM de nano-refuerzos de celulosa partiendo de sisal o celulosa microcristalina comercial después de la hidrólisis ácida (HA): (a) altura y (b) fase (2 μm x 2 μm), (c) altura y (d) fase (2 μm x 2 μm), sonicación, 30 min.**

#### 4. CONCLUSIONES

Se ha demostrado que es posible aislar nano-refuerzos de celulosa partiendo de plantas diferentes utilizando metodologías químicas tradicionales así como de Química Verde.

#### AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Gobierno Vasco/Eusko Jaularitza en el marco de la actuación Grupos Consolidados (IT-365-07) y ETORTEK/inanoGUNE (IE09-243).

Adicionalmente, G.M. agradece a Eusko Jaurlaritza/Gobierno Vasco (Programas de becas para formación y perfeccionamiento de personal investigador). Además, se agradece a la unidad 'Macroconducta - Mesoestructura - Nanotecnología' de SGIKER de la UPV/EHU.

## REFERENCIAS

- ALVAREZ, V.A., VÁZQUEZ, A. (2006). Influence of fiber chemical modification procedure on the mechanical properties and water absorption of MaterBi-Y/sisal fiber composites. *Composites, Part A*, 37, pp. 1672-1680.
- BOGOEVA-GACEVA, G., AVELLA, M., MALINCONICO, M., BUZAROVSKA, A., GROZDANOV, A., GENTILE, G., ERRICO, M.E. (2007). Natural Fiber Eco-Composites. *Polymer Composites*, pp. 98-107.
- BONDENSON, D., MATHEW, A., OKSMAN, K. (2006). Optimization of the isolation of nanocrystals from microcrystalline cellulose by acid hydrolysis. *Cellulose*, 13, pp. 171-180.
- DONG, X.M., REVOL, J.F., GRAY, D.G. (1998). Effect of microcrystallite preparation conditions on the formation of colloid crystals of cellulose. *Cellulose*, 5, pp. 19-32.
- MORÁN, J.I., ALVAREZ, V.A., CYRAS, V.P., VÁZQUEZ, A. (2008). Extraction of cellulose and preparation of nanocellulose from sisal fibers. *Cellulose*, 15, pp. 149-159.
- RETEGI, A. (2009). Development of nanobiocomposites based on cellulose microfibrils. *Ph. D Thesis, Universidad del País Vasco, Donostia - San Sebastián*.
- SUN, X.F., SUN, R.C., FOWLER, P., BAIRDD, M.S. (2004). Isolation and characterisation of cellulose obtained by a two-stage treatment with organosolv and cyanamide activated hydrogen peroxide from wheat straw. *Carbohydrate Polymers*, 55, pp. 379-391.



## **Biocomposites on the basis of complexes of natural and synthetic polymer hydrogels with transitional metals ions as models of biocatalysts**

**G.A. Bektenova , N.S. Chinibayeva**

A.B. Bekturov Institute of Chemical Sciences, Almaty, Republic of Kazakhstan

### **ABSTRACT**

The work presents the study of complex-formation of interpenetrating nets with transient metals. Catalase activity of the obtained systems has been studied in the reaction of decomposition of hydrogen peroxide.

### **1. INTRODUCTION**

In the recent years an ever greater attention is paid to the problems of molecular engineering and biomimetics. Polymer catalysts, including in their composition complexes of transient metals, are of special interest. These catalysts combine all advantages of heterogenic catalysts, such as a possibility of separation from the reaction medium, repeated use, and a high stability with high activity and selectivity of homogeneous catalysts. Earlier we have studied complexes of hydrogel of polyacrylic acid and polyethyleneimine with transient metals (Bektenova et al. 2005, 2006). It has been shown that the complexes of hydrogel of polyethyleneimine with transient metals display a higher activity in comparison with the complexes on the basis of hydrogel of polyacrylic acid and salts of transient metals. The most interesting are interpenetrating polymer nets (IPN), in which the functional groups are available for the coordination with ions of metals and the consequent interaction of the coordination centers with the substrate. Interpenetrating nets can be characterized as a carcass, consisting of the combination of two reticulated polymers. One can single out two signs, in which IPN differ from the simple polymer mixtures, block polymers and engrafted copolymers: 1) IPN swell, without dissolution, in solvents, and 2) their rheological properties are limited (Sperling 1984).

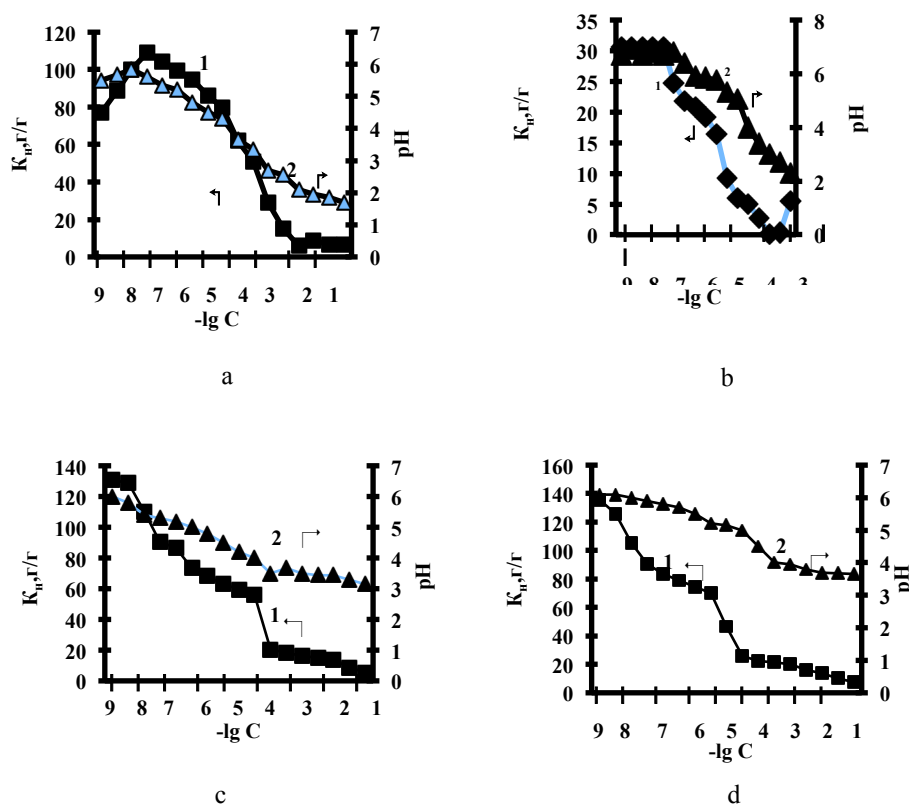
### **2. EXPERIMENTAL**

Iron (III) chloride, copper (II) chloride, cobalt (II) chloride, nickel (II) chloride corresponded to the qualification «chemically pure». A swelling coefficient of IPN was determined by the method of gravimetry.

pH values of the solutions was measured on pH-meter OP-264/1 («Reanal», Hungary) with the accuracy up to 0,03 unit of pH. Catalase activity of the complex was determined by the modified methods (Bektenova 2001) and it was expressed in the units of enzymatic activity per 1g of dry gel.

### **3. RESULTS AND DISCUSSION**

With the purpose of obtaining of biomimetic systems we studied complex-formation of IPN on the basis of agar-agar and polyacrylic acid (PAA), agar-agar and polyethyleneimine (PEI) with the chlorides of copper (II), iron (III), cobalt (II), nickel (II). The reaction of complex formation of IPN with transient metals (Me) is accompanied by the compression of the net and a decrease in pH of the solution with an increase in the concentration of salt. Figure 1 shows that for the system of  $\text{FeCl}_3$ -Ag-Ag-PAA (curve 1a) moderate decrease of the coefficient of swelling is observed with the salt concentration of  $1 \times 10^{-5} \text{M}$ , and for the remaining systems the coefficient of swelling decreases in the range of  $1 \times 10^{-2} \text{M} - 1 \times 10^{-1} \text{M}$  (Fig. 1 b,c,d).

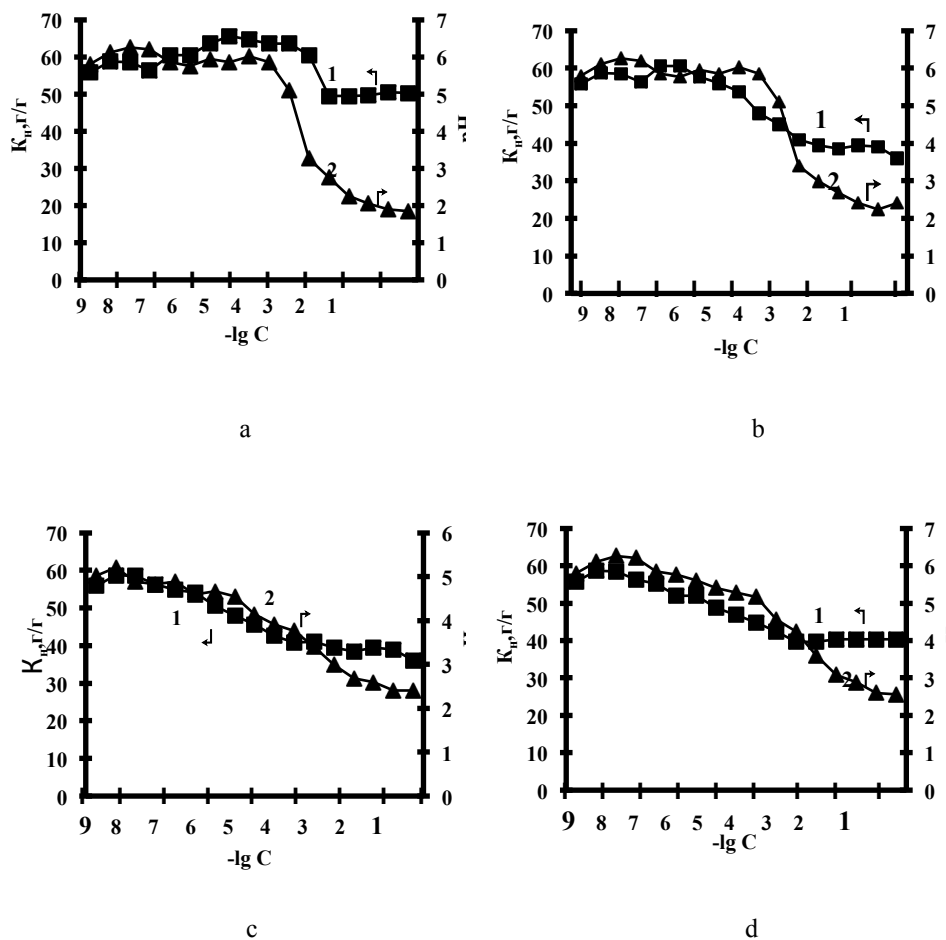


**Fig. 1.** Dependence of a swelling coefficient (1) and pH of the IPN (2) on the basis of agar-agar-PAA on the salt concentration: (a)  $\text{FeCl}_3$ , (b)  $\text{CuCl}_2$ , (c)  $\text{CoCl}_2$ , (d)  $\text{NiCl}_2$ .

This is connected with electrostatic interactions between the ions of metal and carboxyl groups of PAA, as a result of which hydrogen ions of PAA carboxyl groups are isolated into the solution, and Ag-Ag fulfills the role of a carcass in the polymer net. An insignificant decrease of the coefficient of swelling of Ag-Ag-PEI is characteristic for



the system  $\text{Me}^{n+}$ -Ag-Ag-PEI (Figure 2 a,b,c,d, curve 1). An insignificant decrease of the coefficient of swelling of Ag-Ag-PEI can be stipulated by the rigidity of the structure of the natural polymer gel, inside which there is a linear ramified synthetic macromolecule of PEI in the interweaving of polysaccharide.



**Fig. 2. Dependence of a swelling coefficient (1) and pH of the IPN solution (2) on the basis of agar-agar-PEI on the salt concentration: (a)  $\text{FeCl}_3$ , (b)  $\text{CuCl}_2$ , (c)  $\text{CoCl}_2$ , (d)  $\text{NiCl}_2$ .**

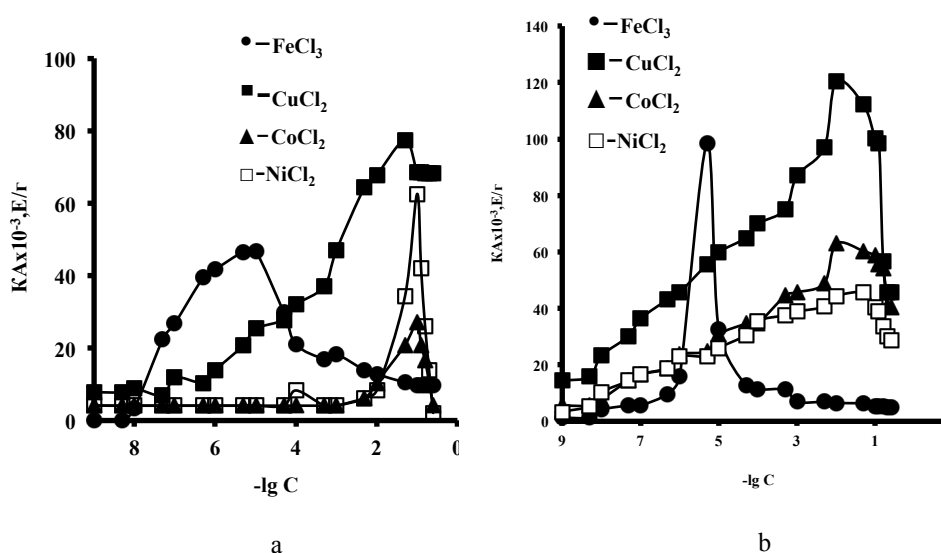
Catalasic activity of the given complexes was determined by the permanganatometric method (Bektenova 2001). The reaction of decomposition of hydrogen peroxide was carried out in 0,1M of phosphate buffer solution at  $\text{pH}=7,0$ . It was shown that the complexes of IPN on the basis of agar-agar and polyetyhyleneimine with the salts of transient metals display a higher activity than nthe complexes of IPN on the basis of agar-agar and polyacrylic acid with the salts of ransient metals. The reason of the high

activity of complexes of Me-Ag-Ag-PEI is stipulated by the presence of a cation polymer, in the chain of which there are iminogroups, entering a donor-acceptor bond with the ions of metals. The same activity was observed when studying the activity of the previously obtained complexes on the basis of hydrogels of polyacrylic acid and polyethyleneimine with the salts of transient metals (Chinibayeva et al. 2005). An ion of metal, which possesses d-orbitals, serves as an acceptor, a nitrogen atom, offering a pair of electrons for the formation of a net serves as a donor.

It is noteworthy that the catalasic activity of the complexes of iron with IPN is maximal with small concentrations of salt, with the concentration of salt of  $1 \times 10^{-5} \text{ M}$  (Figure 3), while for the complexes of copper, cobalt, nickel with IPN the catalasic activity is maximal in the range of salt concentration of  $1,0 \times 10^{-2} - 1,0 \times 10^{-1} \text{ M}$  as follows from figure 3. It is probably connected with the nature of ion of metal, which is confirmed by the literature data (Nikolayev 1986). By the displayed activity they can be arranged in the rows:

$\text{NiCl}_2\text{-Ag-Ag-PAA} < \text{CoCl}_2\text{-Ag-Ag-PAA} < \text{FeCl}_3\text{-Ag-Ag-PAA} < \text{CuCl}_2\text{-Ag-Ag-PAA};$

$\text{NiCl}_2\text{-Ag-Ag-PEI} < \text{CoCl}_2\text{-Ag-Ag-PEI} < \text{FeCl}_3\text{-Ag-Ag-PEI} < \text{CuCl}_2\text{-Ag-Ag-PEI}.$



**Fig. 3. Catalasic activity of the complexes of IPN on the basis of agar-agar and a) PAA with the ions of transient metals; and b) PEI with the ions of transient metals;  $t=3$  minutes,  $\text{pH} = 7,0$ ,  $T=298 \text{ K}$ ,  $C(\text{H}_2\text{O}_2) = 0,12 \text{ M}$ .**

The study of the dependence of the activity of complexes on pH of the medium has shown that the activity of complexes is maximal at  $\text{pH}=7,0$ , which is characteristic for a native enzyme.

The study of pH-stability of complexes upon their incubation for 4 hours showed that the activity of Ag-Ag-PAA-Me and Ag-Ag-PEI-Me is maximal in the range of 5,0-8,0, where they are most stable and more than 80% of the initial activity is preserved for the complexes of complexes of  $\text{FeCl}_3\text{-Ag-Ag-PAA}$  and  $\text{FeCl}_3\text{-Ag-Ag-PEI}$  and more than 60% for the complexes of Ag-Ag-PAA-Me and Ag-Ag-PEI-Me. By pH-stability the same row is observed as for that for the displayed activity. Such a picture is connected

with the structure of polymer-metallic complexes, the character of the interaction of the functional groups with an ion of metal and the interaction of the given systems with hydrogen peroxide. The systems on the basis of pseudo-interpenetrating nets with ions of iron are most interesting as models of biocatalysts, because even with a small concentration of salt the complexes with IPN are formed, which display the maximal activity. It is also connected with the structure of catalase, the peculiar feature of which is the presence of «natural mark» in a prosthetic group – gemic iron, in which an ion of iron is in the three-valent state. Though the activity of the complexes of IPN with ions of copper is much higher than that of the IPN complexes with ions of iron, however, the IPN complexes with ions of iron are more stable than the IPN complexes with ions of copper. High catalytic activity and specificity of natural catalysts – enzymes, as a rule, is stipulated by the combined participation in the catalysis of the functional groups of different nature, located in definite cells of the polymeric matrix. It is probable that at the diffusion of ions of metals in the polymer net the coordination centers are formed, including either different or similar functional groups. An optimal location of functional groups in relation to each other ensures the structural correspondence of a catalyst and a substrate.

#### 4. CONCLUSIONS

Thus, from the obtained experimental data one can conclude that complex formation between ions of metal and IPN has a complex character, and proceeds by different mechanisms. Incidentally, many factors produce a strong effect on the depth of binding and properties of the formed complexes. The obtained biomimetic systems on the basis of the above-mentioned complexes, with the purpose of creation and study of polymeric catalysts, modeling the enzyme catalase, display a high catalase activity in the reaction of decomposition of hydrogen peroxide.

#### REFERENCES

- BEKTENOVA G.A., Chinibayeva N.S., BEKTUROV E.A. (2005). Biocatalytic Activity of Polyethylene Imine Complexes with Transition Metal Ions in *Proceedings of the MRS Fall Meeting 2005 (MRS Fall 2005), Boston, USA, Full Paper 0897 – J03 – 11.* – 6 pp.
- BEKTENOVA G.A., Chinibayeva N.S., BEKTUROV E.A. (2006). The complexes of ferric salts with polymer hydrogels and investigation of its biocatalytic activity. *Izvestiya of STS «Kakhak», 3, pp.14-18.*
- SPERLING L. (1984). Interpenetrating polymer nets and analogous materials. Moscow, Mir.
- BEKTENOVA G.A. (2001). Interaction of Catalase with Cationic Hydrogels: Influence of pH, Kinetics of Process and Isotherms of Adsorption. *J. Izvestiya. MES RK, 3, pp. 82-91.*
- CHINIBAYEVA N.S., BEKTENOVA G.A., BEKTUROV E.A. (2005). Study of biocatalytic activity of the complexes of hydrogel of polyethyleneimine with the ions of transient metals in *Proceedings of the International Scientific-Practical Conference «Academician E.A.Buketov - scientist, pedagogue, thinker, Karaganda, Kazakhstan, pp.487-488.*
- NIKOLAYEV L. A. (1968). Biocatalysts and their models, 219 pp., Moscow, Mir.



## **Composites de refuerzo de yute con matrices de aceite de linaza epoxidado**

**R. Balart, D. Garcia-Sanoguera, O. Fenollar, T. Boronat,**  
Instituto de Tecnología de Materiales (ITM), Universitat Politècnica de València  
(UPV), Plaza Ferrandiz y Carbonell 1, 03801, Alcoy, España

**E. Fagues**  
Instituto Tecnológico Textil, AITEX, Plaza Emilio Sala, 1 03801 Alcoy, España

### **RESUMEN**

Actualmente se utiliza una gama muy amplia de materiales poliméricos, pero las reservas de combustibles fósiles son finitas, siendo cada vez más urgente desarrollar y comercializar nuevos productos de base biológica. Los polímeros basados en recursos naturales como los aceites vegetales, pueden sustituir a ciertos polímeros creados a partir de combustibles fósiles. Uno de estos aceites vegetales es el aceite de linaza (ELO), que es un producto natural, inocuo y biodegradable pero a la vez tiene una baja reactividad a temperatura ambiente. Por ello, se le aplica un proceso de epoxidación, donde aumentamos la reactividad del producto sin alterar sus características biodegradables y convirtiéndolo así en una resina epoxi con propiedades interesantes.

El objetivo de este trabajo es desarrollar materiales compuestos ecológicos, formados por el aceite de linaza epoxidado y tejido de yute. Para la realización de la matriz se ha utilizado ELO, BDMA (Bencil Dimetil Amina) como catalizador, anhídrido MTHPA (Anhídrido metil tetrahidroftálico) como endurecedor y el glicerol como iniciador de la reacción.

El procesamiento de estos “green composites” se ha llevado a cabo mediante el empleo de la técnica de VARTM (Vacuum Assisted Resin Transfer Moulding) junto a procesos de moldeo manual (hand layup) con vacío para mejorar el acabado de los materiales.

Una vez preparada la estructura del laminado, se ha procedido a la infusión de la resina. Una vez terminado el proceso de infusión se ha procedido a realizar un curado y postcurado del material.

Los resultados obtenidos muestran que estos materiales poseen unas propiedades interesantes comparadas con otros materiales comerciales y hemos obtenido un material con buenas características mecánicas y alta ligereza.

### **1. INTRODUCCIÓN**

Es evidente, que con el precio que tiene el crudo en el mercado y la preocupación de preservar el medio ambiente, existe un gran empuje hacia el reemplazo de materiales plásticos procedentes del petróleo, por materiales de base biológica. Algunos de estos materiales son los Aceites Vegetales Epoxidados (EVO), que han llamado mucho la atención en los últimos años, especialmente en la industria de los polímeros, ya que son económicos, no tóxicos y son respetuosos con el medio ambiente [1-2]. Además tienen

aplicaciones en multitud de campos, tales como la industria aeroespacial, automovilística [3] y aplicaciones industriales entre otras.

Uno de estos aceites vegetales es el aceite de linaza, es un producto natural, inocuo y biodegradable pero a la vez tiene una baja reactividad a temperatura ambiente. Por ello, se le aplica un proceso de epoxidación, donde aumentamos la reactividad del producto sin alterar sus características biodegradables y convirtiéndolo así en una resina epoxi con propiedades interesantes [4]. Para la realización de la matriz se ha utilizado ELO, BDMA (Bencil Dimetil Amina) como catalizador, anhídrido MTHPA (Anhídrido metil tetrahidroftálico) como endurecedor y el glicerol como iniciador de la reacción.

Por otro lado, otro de los componentes de este material es la fibra de yute la cual hemos tomado como fibra de refuerzo. En los últimos años ha aumentado el interés en el uso de fibras naturales en materiales compuestos debido a su peso ligero, no abrasivos, inflamables, no tóxicos, de bajo costo y biodegradables [5-8].

Para el desarrollo de nuestro material compuesto hemos utilizado la técnica de VARTM (Vacuum Assisted Resin Transfer Moulding). El proceso de moldeo por transferencia de resina asistida por vacío (VARTM) ofrece muchas ventajas sobre la el moldeo tradicional, como por ejemplo el coste de herramientas utilizado o su procesado. Es un método atractivo y asequible de fabricar materiales compuestos.

En primer lugar, se coloca la preforma formada por el material de refuerzo y el sistema se somete a vacío a través un orificio de salida, Durante la infusión, la resina fluye a través de la superficie de las capas de fibra. En las fig. 1 y 2 se puede observar como se ha realizado la infusión de las muestras. Este proceso es empleado para la fabricación de multitud de componentes, además de componentes de gran tamaño como paletas de turbinas, vagones de barcos o de ferrocarril entre otros. [9-10].

El objetivo de este trabajo es desarrollar materiales compuestos ecológicos, formados por el aceite de linaza epoxidado y tejido de yute, dos materiales biodegradables, no tóxicos y obtenidos a partir de recursos naturales. Con este material compuesto pretendemos comparar sus características con los materiales compuestos comerciales que existen en la actualidad.

## 2. EXPERIMENTAL

### 2.1. Materiales utilizados

Densidad a 20°C(gcm-3)	1.05 ± 0.01
Viscosidad a 20°C (p)	12–16
Índice ácido (mg KOH g-1)	≤ 1
IODE índice	≤5
Gardner color	≤3
Punto de inflamación (°C)	287
Epóxido de oxígeno (%)	> 8
Temperatura congelación (°C)	–
Solubilidad en agua	No soluble

**Tabla 1. Características principales del aceite de linaza epoxidado (ELO).**

Para la realización de la matriz se ha utilizado aceite de linaza epoxidado (ELO) número CAS 8016-11-3 con un peso molecular medio de  $930 \text{ g mol}^{-1}$  suministrado por Traquisa (Traquisa S.L., Barcelona, España). En la Tabla 1 se puede observar las características técnicas más importantes del ELO.

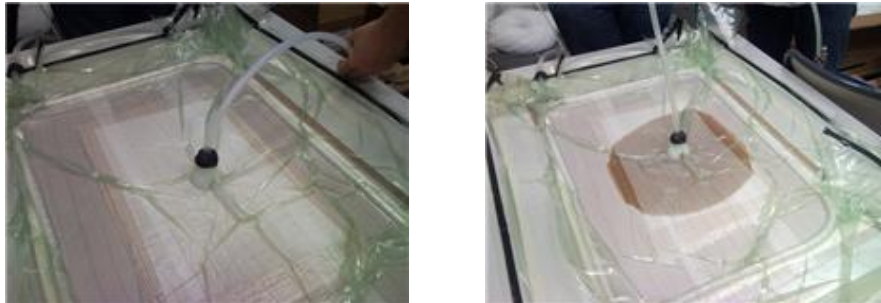
Como catalizador de la reacción se ha usado Bencil Dimetil Amina (BDMA) con número de CAS 103-83-3, con un peso molecular de  $135.23 \text{ g mol}^{-1}$ , suministrado por Acros Organics (<http://www.ictsl.net>). Como endurecedor hemos usado Anhídrido metil tetrahidroftálico (MTHPA) suministrado por Huntsman y como iniciador de la reacción hemos utilizado glicerol 99% extrapuro, con peso molecular medio de  $92.19 \text{ g mol}^{-1}$  y densidad  $1.26 \text{ g/cm}^3$ , suministrado en botella de 1l. por Scharlau con sede en Alemania. Como agente espesante se ha utilizado gluten en un 5% (faltan especificaciones). En cuanto a las fibras utilizadas como refuerzo de la matriz polimérica, se han utilizado dos tipos de fibra de yute. En el primero de ellos el yute se encuentra tejido mientras que en el segundo se encuentra sin tejer, en un gramaje de  $100\text{-}120 \text{ g/m}^2$ . Las fibras de yute han sido suministradas por la empresa Ferre S.A con sede en Banyeres de Mariola, Alicante. No obstante, en la tabla siguiente se puede observar las muestras utilizadas y la denominación de cada una.

Denominación	Muestra
Yute tejido	6 capas de yute tejido
Yute entrecruzado	6 capas de yute entrecruzado
Yute tej.-entrec.—1	1 capa de yute tejido— 1 capa de yute entrecruzado – 2 capas de yute tejido—1 capa de yute entrecruzado – 1 capa de yute tejido.
Yute tej.-entrec.—2	1 capa de yute tejido — 4 capas de yute entrecruzado —1 capa de yute tejido

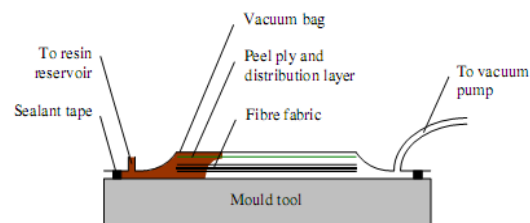
**Tabla 2. Muestras usadas y denominación de cada una de ellas**

## 2.2. Preparación de muestras

La preparación de las muestras se ha llevado a cabo a partir de la infusión de resina por la técnica VARTM (Vacuum Assisted Resin Transfer Moulding). La infusión de resina realizada por esta técnica ofrece muchas ventajas [10]. Este proceso ha sido empleado para la fabricación de diversos componentes de gran tamaño como paletas de turbinas, cascos de barco o vagones de ferrocarril. En este estudio hemos realizado una serie de planchas por infusión de resina a partir de VARTM. En la figura. 1 y 2, se puede observar el esquema que se ha llevado a cabo para la fabricación de nuestras planchas. Durante la infusión, la resina fluye a través de la superficie de fibra de yute impregnando la tela totalmente.



**Fig. 1. Preparación de nuestras muestras a partir de infusión de resina por VARTM.**

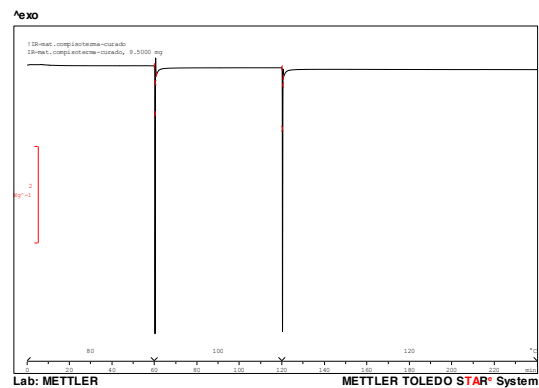


**Fig. 2. Esquema de VARTM (Vacuum Assisted Resin Transfer Moulding)**

### 3. RESULTADOS

#### 3.1. Influencia de la temperatura y tiempo en las propiedades mecánicas

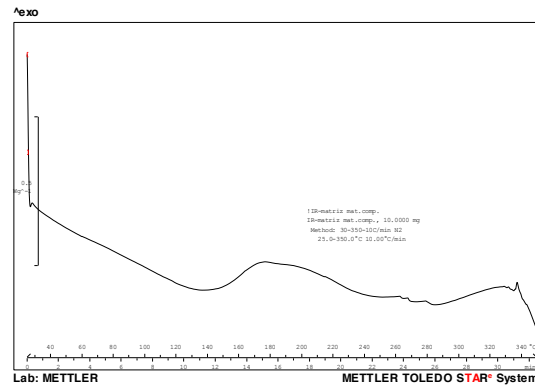
A continuación, en la figura 3 podemos observar el ensayo isoterma en atmósfera inerte del ciclo de curado de la mezcla de componentes que forman la matriz del compuesto.



**Figura 3. Ensayo isoterma con el ciclo de curado de la mezcla**

Por otro lado, en la figura 4 vemos el ensayo dinámico de la mezcla de los componentes que forman la matriz del compuesto. Para ello se ha empleado un programa de temperaturas de 30-350°C a una velocidad de 10 °C/min. y en una atmósfera inerte.

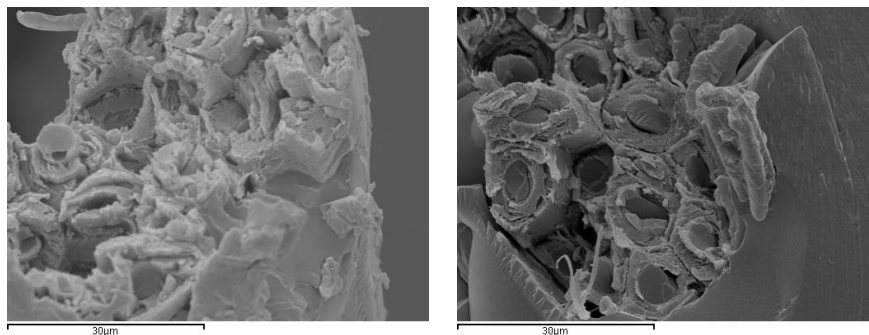




**Figura 4. Ensayo dinámico con rampa de temperaturas 30-350°C**

### 3.2. Caracterización de la superficie de la fractura

A partir del análisis de la morfología de la superficie de la fractura de cada una de las muestras el ensayo Charpy, vemos que la unión matriz-fibra presenta alta coherencia/cohesión. En particular, en la muestra “A” de yute tejido, vemos que la matriz envuelve a la fibra formando un bloque. Esto explica que esta muestra tenga un módulo de flexión tan alto, es decir, buenas propiedades resistentes. En la muestra “B”, de yute entrecruzado, se observa que la unión fibra-matriz también es alta con la presencia de algún que otro hueco, esto explica que el módulo de flexión tenga un menor valor.



A.

B

**Figura .5. Micrografías obtenidas con el microscopio electrónico de barrido (SEM). A. Fractura de yute tejido-ELO a 2000X. B. Fractura de yute entrecruzado-ELO a 2000X.**

## 4. CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos muestran que los materiales estudiados poseen unas propiedades interesantes si las comparamos con otros materiales comerciales. Hemos obtenido un material con buenas características mecánicas y alta ligereza. Por tanto, el

uso de aceites vegetales, tales como ELO, junto a fibras naturales como la fibra de yute, se ha convertido en una alternativa interesante para la obtención de materiales compuestos con baja toxicidad y bajo impacto ambiental. La técnica de infusión por VARTM demuestra que es una de las técnicas más eficaces para el desarrollo de materiales compuestos después de los datos obtenidos (si realmente fueran buenos, claro está). El proceso de curado óptimo se lleva a cabo con temperaturas comprendidas entre 80-100°C durante un periodo de dos horas, y un postcurado a 120°C durante do horas más. A partir de estas condiciones y después de realizar todos los ensayos pertinentes, se establece la validez del aceite vegetal ELO como matriz natural e inocua, y la fibra de yute como fibra de refuerzo para este tipo de material compuesto.

#### AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Ministerio de Ciencia e Innovación Ref: IPT-310000-2010-37 y a la Universidad Politécnica de Valencia Ref: PAID-06-10-003-300 por la financiación recibida.

#### REFERENCIAS

- [1] Daniel P. Pfister, Richard C. Larock (SEP 2010). "Green composites from a conjugated linseed oil-based resin and wheat straw". *Composites Part A-Applied Science And Manufacturing*. 41: 1279-1288
- [2] Tan SG, Chow WS. (2010). "Biobased Epoxidized Vegetable Oils and Its Greener Epoxy Blends: A Review". *Polymer-Plastics Technology and Engineering* . 49: 1581-1590
- [3] Alves C. Ferrao PMC. Silva AJ. et al. (MAR 2010) "Ecodesign of automotive components making use of natural jute fiber composites". *Journal Of Cleaner Production*. 18: 313-327
- [4] Tellez GL, Vigueras-Santiago E, Hernandez-Lopez S, Bilyeu B. (2008). "Synthesis and Thermal Cross-Linking Study of Partially-Aminated Epoxidized Linseed Oil". *Designed Monomers And Polymers* . 11:435-445
- [5] A.C.H. Barreto, M.A. Esmeraldo, D.S. Rosa, P.B.A. Fechine, S.E. Mazzetto (NOV 2010) "Cardanol biocomposites Reinforced with Jute Fiber: Microstructure, Biodegradability, and Mechanical Properties" *Polymer composites*. 31: 1928-1937
- [6] Virk AS, Hall W, Summerscales J (2010) "Physical Characterization of Jute Technical Fibers: Fiber Dimensions" *Journal of natural fibers*. 7:216-228
- [7] Manfredi LB, Rodriguez E, Wladyka-Przybylak M, Vazquez A (2010) "Thermal Properties and Fire Resistance of Jute-Reinforced Composites" *Composite interfaces*. 17: 663-675
- [8] Mir A, Zitoune R, Collombet F, Bezzazi B (Jun 2010) "Study of Mechanical and Thermomechanical Properties of Jute/Epoxy Composite Laminate" *Journal of reinforced plastics and composites*. 11: 1669-1680
- [9] Soden JA, Stewart GFJ (JUN 2010) "Natural Fibre Composites with 3D Woven Reinforcement for New Application Areas". *Journal Of Biobased Materials And Bioenergy*. 4:139-147
- [10] Dong CS. (JUL 2008) "A modified rule of mixture for the Vacuum Assisted Resin Transfer Moulding process simulation". *Composites Science And Technology* . 68: 2125-2133

## **Nuevos materiales compuestos ecológicos basados en estructuras tipo sandwich derivadas de aceites vegetales epoxidados y núcleos de corcho**

**R. Balart, D. Garcia-Sanoguera, L. Sanchez-Nacher, D. Bertomeu, O. Fenollar**

Instituto de Tecnología de Materiales (ITM)

Universitat Politècnica de València (UPV)

Plaza Ferrandiz y Carbonell 1, 03801, Alcoy (Alicante) – España.

### **RESUMEN**

En esta investigación se ha trabajado en el desarrollo de materiales compuestos de base ecológica basados en un planteamiento medioambiental global en los diferentes elementos que constituyen estas estructuras. Como bases del sándwich se ha trabajado con laminados de fibras naturales (lino y yute) con aceites vegetales epoxidados (fundamentalmente aceites de soja y linaza epoxidados). Nuestros estudios previos demuestran que este tipo de estructuras ofrece unas prestaciones mecánicas interesantes en comparación con otros materiales ampliamente utilizados en ingeniería. En cuanto a los núcleos de sándwich, se ha seleccionado corcho de diferentes densidades o gramajes que permite aligerar considerablemente el peso de las estructuras de composite manteniendo excelentes niveles de rigidez y ligereza.

### **1. INTRODUCCIÓN**

En los últimos años, se ha detectado un interés creciente en el desarrollo y utilización de materiales compuestos de alto rendimiento medioambiental. Son numerosas las iniciativas dirigidas al desarrollo de nuevos materiales compuestos bajo un enfoque medioambiental en los diferentes elementos que intervienen en la formación de materiales compuestos tipo sándwich.

Estos paneles tipo sándwich se caracterizan por una excelente combinación de propiedades mecánicas (normalmente aportadas por las bases del sándwich) unidas a un bajo peso debido al empleo de materiales ligeros en la formación de los núcleos (espumas poliméricas, paneles de abeja,...).

También se ha producido un importante avance en el desarrollo de resinas de origen renovable, de tal manera que se consigue reducir la dependencia del petróleo y, además, ofrecer un material de origen natural.(Miyagawa et al. 2006, Miyagawa et al. 2007) Se ha trabajado en el desarrollo de resinas termoeestables a partir de recursos renovables y, actualmente, es posible encontrar a nivel comercial numerosos desarrollos de resinas de poliéster insaturado (UPR), resinas epoxi, fenólicas... con mayor o menor contenido de origen 'bio'.(Adekunle et al. 2010, Akesson et al. 2010, Barbosa et al. 2010)

Estos desarrollos se han hecho extensivos a la industria de las resinas epoxídicas encontrando actualmente un conjunto de resinas comerciales con determinado contenido de origen renovable, tanto en la propia resina epoxi como en los agentes de endurecimiento, capaces de competir con resinas de origen petroquímico.

En cuanto a los elementos de refuerzo y/o aligeramiento de las estructuras de los compuestos, las fibras naturales ofrecen interesantes posibilidades de substitución parcial de las fibras convencionales. (Adekunle et al. 2010, Kumar et al. 2010, Shibata et al. 2011) Destacan las fibras de lino y cáñamo por sus buenas propiedades mecánicas. En cuanto a los núcleos, los materiales tradicionales ofrecen interesantes soluciones ecológicas, por ejemplo, la madera de balsa, aglomerados de madera, corcho, no tejidos de fibras naturales... (Ben Abdallah et al. 2010, Fernandes et al. 2010, Gul et al. 2010, Silva et al. 2010)

El objetivo de este trabajo es desarrollar estructuras de material compuesto tipo sandwich mediante procesos de infusión de resina asistida por vacío (VARTM) con el empleo de materiales con elevado contenido de origen renovable.

## 2. EXPERIMENTAL

### 2.1. Materiales

Se ha trabajado con núcleos de corcho de diferentes grosores (2 y 4 mm) suministrados por la empresa MEL Composites. Las bases del sandwich se corresponden con dos capas de tejidos de lino. En cuanto a la resina, se ha empleado una resina comercial de tipo epoxídico con un elevado contenido renovable, superior al 55 %, Greenpoxy, con endurecedor de tipo amina y curado a temperatura ambiente.

### 2.2. Preparación de compuestos tipo sandwich mediante VARTM

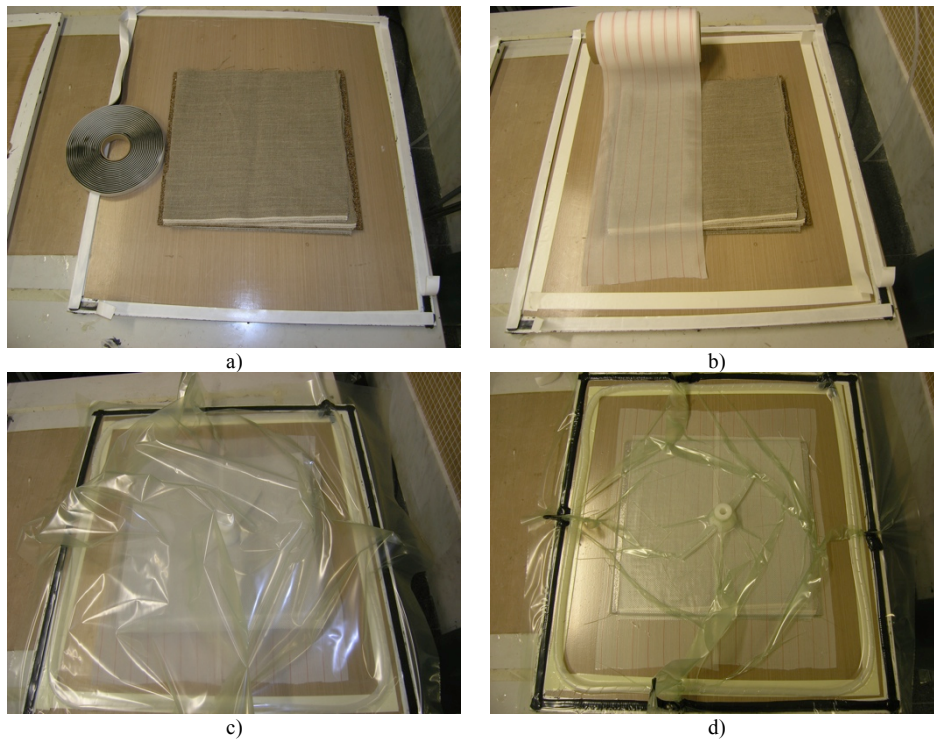
Los compuestos de tipo sandwich se han preparado con bases de tejidos de lino (2) entre las cuales se ha colocado el núcleo de corcho que aporta ligereza al compuesto. En la Figura 1 se muestra la estructura de capas inicial antes del proceso de infusión de resina.



**Fig. 1. Estructura de capas de compuesto tipo sándwich con bases de tejido de lino y núcleo de corcho.**

Una vez montada la estructura del compuesto, se ha procedido a preparar el sistema para la infusión de resina asistida por vacío. Se han utilizado materiales para infusión de resina mediante VARTM suministrados por la empresa MATVA. En la Figura 2 se muestran diferentes etapas del proceso de preparación del sistema para la infusión de la resina de origen renovable.

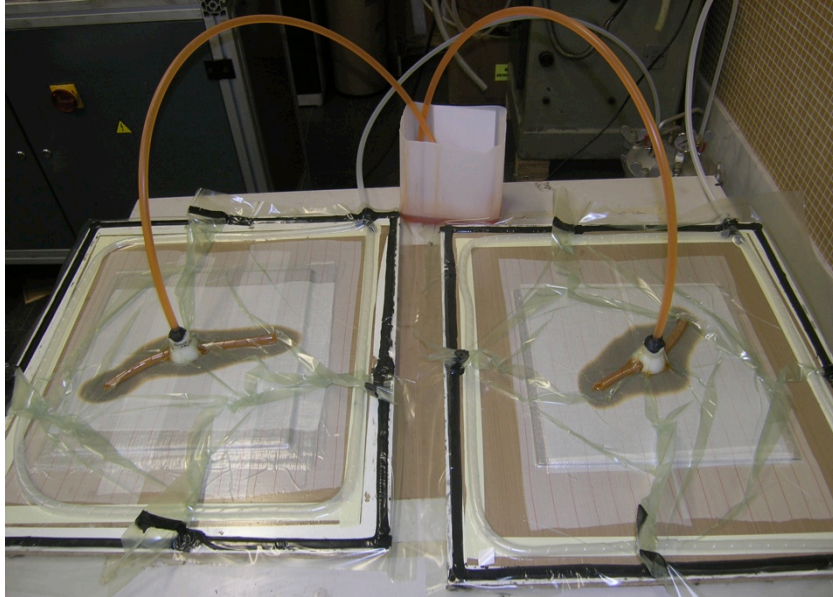
En primer lugar se prepara la cinta con la masilla de sellado (Figura 2a) y a continuación se procede a montar un tubo enroscado para facilitar la eliminación de aire de forma homogénea, junto con la colocación de la capa de *peel ply* (Figura 2b). Seguidamente se procede a montar la bolsa para la realización del vacío, dejando suficientes pliegues para conseguir un buen acabado (Figura 2c). Finalmente, se lleva a cabo la prueba de sellado del sistema y, si funciona adecuadamente, ya se puede proceder a la infusión de la resina conectando la entrada de resina a la boquilla del sistema VARTM (Figura 3d).



**Fig. 2. EtapasProceso de preparación del sistema para infusión de resina asistida por vacío (VARTM) sobre compuestos de tipo sandwich.**

En la Figura 3 se muestra una captura en la fase final del proceso de infusión de resina donde se aprecia la consolidación que se consigue con el vacío y la infusión de la resina. Una vez terminado el proceso de infusión, se ha procedido al curado de la resina a

temperatura ambiente durante 24 h. Finalizado este período, se ha procedido a cortar las muestras para la realización de los ensayos de caracterización mecánica.



**Fig. 3. Proceso de infusión de resina asistida por vacío (VARTM) sobre compuestos de tipo sandwich.**

### 2.3. Caracterización

Se ha llevado a cabo una caracterización mecánica de los compuestos a través de la realización de ensayos de flexión a tres puntos con una máquina universal de ensayos electromecánica automática IBERTEST ELIB-50/W (S.A.E. Ibertest, Madrid, España).

La superficie de la fractura se ha evaluado con técnicas de microscopía electrónica de barrido (SEM) con un equipo FEI modelo Phenom (Fei, Oregon, USA). Previamente a la observación, las muestras se recubrieron con una aleación de oro-paladio en un Sputter Coater ASMITECH mod. SC7620 (Quorum Technologies Ltd, East Sussex, UK).

## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados correspondientes a la caracterización mecánica a flexión de estos compuestos muestran unos módulos a flexión interesantes. Para los compuestos con núcleo de corcho de 2 mm, se obtiene un módulo a flexión en torno a 500 MPa, valor que se ve incrementado de forma notable cuando el espesor del núcleo es de 4 mm, alcanzando un valor de módulo cercano a 800 MPa.

De esta manera, se deduce que es posible incrementar la rigidez de estos materiales regulando el espesor de la capa central o núcleo. Este tipo de materiales compuestos puede presentar posibilidades interesantes en aplicaciones donde se requiera un buen



equilibrio de propiedades mecánicas junto con buen comportamiento frente al fuego, así como aislamiento térmico y acústico.

En cuanto a la interacción en la entrecara formada por la zona de unión entre los tejidos de lino y el núcleo, se aprecia en la Figura 4, que el mojado de esta superficie de contacto ha sido adecuado y, de hecho, la fractura no se ha producido por despegue de esta zona, de tal manera, que es posible validar el proceso de infusión de resina para el moldeado de compuestos tipo sandwich con resinas de origen renovable.



**Fig. 4. Microfotografías SEM de la superficie de fractura de compuestos tipo sandwich con núcleo de corcho de diferentes espesores. Izquierda: 2 mm; derecha: 4 mm.**

#### 4. CONCLUSIONES

Los resultados demuestran un excelente equilibrio de propiedades mecánicas unidas a una excelente ligereza. Es posible regular la rigidez de los paneles de tipo sándwich mediante el empleo de diferentes espesores de núcleo de corcho. De esta manera, se obtienen una serie de materiales de base ecológica en tanto en cuanto gran parte de los componentes que intervienen en su formación presentan un origen renovable. Además, el conjunto de propiedades de estos materiales hace que sea posible su utilización en diversos sectores industriales donde se requieren materiales con prestaciones mecánicas medias-altas y elevada ligereza, junto con buenas propiedades de aislamiento térmico y acústico.

#### AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Ministerio de Ciencia e Innovación Ref: IPT-310000-2010-37 y a la Universidad Politécnica de Valencia PAID 06-10 Ref: 003-300 por la financiación recibida.

**REFERENCIAS**

- Adekunle, K., D. Akesson, and M. Skrifvars (2010) Synthesis of Reactive Soybean Oils for Use as a Biobased Thermoset Resins in Structural Natural Fiber Composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 115 pp. 3137-3145
- Akesson, D., M. Skrifvars, J. Seppala, M. Turunen, A. Martinelli, and A. Matic (2010) Synthesis and Characterization of a Lactic Acid-Based Thermoset Resin Suitable for Structural Composites and Coatings. *Journal of Applied Polymer Science*, 115 pp. 480-486
- Barbosa, V., E.C. Ramires, I.A.T. Razera, and E. Frollini (2010) Biobased composites from tannin-phenolic polymers reinforced with coir fibers. *Industrial Crops and Products*, 32 pp. 305-312
- Ben Abdallah, F., R. Ben Cheikh, M. Baklouti, Z. Denchev, and A.M. Cunha (2010) Effect of surface treatment in cork reinforced composites. *Journal of Polymer Research*, 17 pp. 519-528
- Fernandes, E.M., V.M. Correlo, J.A.M. Chagas, J.F. Mano, and R.L. Reis (2010) Cork based composites using polyolefin's as matrix: Morphology and mechanical performance. *Composites Science and Technology*, 70 pp. 2310-2318
- Gul, J., A.R. Saleemi, S. Mirza, N. Feroze, and M. Mansha (2010) Thermal and mechanical characteristics of cork filled insulation for aerospace applications. *Plastics Rubber and Composites*, 39 pp. 28-32
- Kumar, M.N.S., Z. Yaakob, N. Mohan, Siddaramaiah, and S.P.K. Babu (2010) Mechanical and Abrasive Wear Studies on Biobased Jatropha Oil Cake Incorporated Glass-Epoxy Composites. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 87 pp. 929-936
- Miyagawa, H., A.K. Mohanty, R. Burgueno, L.T. Drzal, and M. Misra (2006) Development of biobased unsaturated polyester containing functionalized linseed oil. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 45 pp. 1014-1018
- Miyagawa, H., A.K. Mohanty, R. Burgueno, L.T. Drzal, and M. Misra (2007) Novel biobased resins from blends of functionalized soybean oil and unsaturated polyester resin. *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics*, 45 pp. 698-704
- Shibata, M., N. Teramoto, and K. Makino (2011) Preparation and Properties of Biocomposites Composed of Epoxidized Soybean Oil, Tannic Acid, and Microfibrillated Cellulose. *Journal of Applied Polymer Science*, 120 pp. 273-278
- Silva, J.M., T. Devezas, A. Silva, L. Gil, C. Nunes, and N. Franco (2010) Exploring the use of Cork Based Composites for Aerospace Applications. *Advanced Materials Forum V, Pt 1 and 2*, 636-637 pp. 260-265



## **Características de resinas epoxídicas derivadas de aceite de linaza y soja epoxidados curadas con mezclas eutécticas de anhídrido ftálico y maleico**

**M.D. Samper, L. Sanchez-Nacher, O. Fenollar, T. Boronat, M. Monzó**

Instituto de Tecnología de Materiales (ITM), Universitat Politècnica de València (UPV), Plaza Ferrandiz y Carbonell 1, 03801, Alcoy, Spain.

### **RESUMEN**

Los materiales poliméricos derivados de recursos renovables han atraído mucho la atención en los últimos años. En particular los aceites vegetales epoxidados (EVO) debido a que son económicos, están disponibles en el medio ambiente, no son nocivos y son potencialmente renovables. Este tipo de aceites se pueden utilizar en la producción de materiales compuestos y así ayudar a reducir la dependencia de las resinas de base-petróleo, proporcionando un valor añadido a los productos de aceite vegetal.

En este trabajo se han desarrollado materiales poliméricos a partir de aceites vegetales epoxidados, con el objetivo obtener un material con óptimas características mecánicas para su utilización como matriz en green composites. Para la realización de los materiales poliméricos se han utilizado aceite de soja epoxidado (ESO), aceite de linaza epoxidado (ELO), y diferentes mezclas de ambos aceites. Como agente de entrecruzamiento se ha utilizado una mezcla de anhídrido ftálico y anhídrido maleico que presenta una reacción eutéctica, Bencil Dimetil Amina (BDMA) como catalizador y etilenglicol como iniciador del proceso. Nuestros estudios previos demuestran que el material obtenido con ESO presenta una elevada ductilidad debido a que presenta pocos grupos epóxidos en su estructura y el material obtenido con ELO tiene una elevada rigidez provocado porque en su estructura existen un gran número de grupos epóxidos. En cuanto a los materiales obtenidos con la mezcla de los aceites se obtiene una optimización de las propiedades mecánicas.

Estos materiales se han procesado mediante agitación magnética calefactada de todos los componentes y curado en estufa en un molde de silicona previamente calentado para evitar la cristalización del anhídrido.

Los resultados muestran que se obtienen materiales con un equilibrio en las propiedades mecánicas que los hacen aptos para su utilización como matriz en Green composites. Sin embargo, son necesarios futuros estudios para evaluar la adherencia de estas resinas con fibras naturales, lo que mejorará el rendimiento de los posibles materiales compuestos.

### **1. INTRODUCCIÓN**

Los materiales poliméricos derivados de recursos renovables han atraído mucho la atención en los últimos años, ya pueden reducir el impacto ambiental debido a que son considerados una alternativa viable en muchos sectores industriales.

Los polímeros biodegradables naturales se basan principalmente en recursos renovables y pueden ser producidos naturalmente o sintetizados a partir de fuentes renovables como polisacáridos (almidón, celulosa, lignina, etc.), proteínas (gelatina, lana, seda, etc.), lípidos (grasas o aceites), poliésteres producidos por plantas o microorganismos (PHA), poliésteres derivados de monómeros bioderivados (PLA) y diversos polímeros como cauchos naturales.

Una de las aplicaciones de los materiales biodegradables naturales es su utilización como matriz en green composites siendo enfocados principalmente a crear un equilibrio entre la rentabilidad, el respeto al medio ambiente y las características de los híbridos compuestos.

Como matrices termoplásticas ecológicas utilizadas en green composites destacan el ácido poliláctico (PLA), el polihidroxibutirato-co-valerato (PHBV) y el almidón termoplástico (TPS), estas matrices se mezclan con diferentes fibras y cargas naturales con el fin de mejorar propiedades como la resistencia (Bledzki et al. 2010; Fornes et al. 2010; Singh et al. 2010).

Las matrices termoestables ecológicas utilizadas en la formación de green composites son resinas de poliéster, epóxidas y fenólicas. Las resinas de poliéster biodegradables pueden derivar de isosorbide usado como poliol, el isosorbide es un carbohidrato rígido obtenido del almidón a través de la hidrólisis e hidrogenación de la glucosa en sorbitol (Raquez et al. 2010), esta resina puede ser utilizada con refuerzo de fibras de lino con el fin de mejorar la resistencia, ya que se produce una buena interacción entre la fibra y la matriz.

Las resinas fenólicas más utilizadas en materiales compuestos biodegradables son las resorcinol-formaldehído y las derivadas del cardanol, que es un subproducto del procesamiento del anacardo (Singha et al. 2008; Thakur et al. 2010).

Las resinas epóxidas ecológicas en particular las producidas mediante aceites vegetales (EVO) son económicas, están disponibles en el medio ambiente, no son nocivas y son potencialmente renovables. Este tipo de aceites se pueden utilizar en la producción de materiales compuestos con la incorporación de diferentes refuerzos como pueden ser fibra de lino o fibra de celulosa (Espinoza-Perez et al. 2010; Tsujimoto et al. 2010).

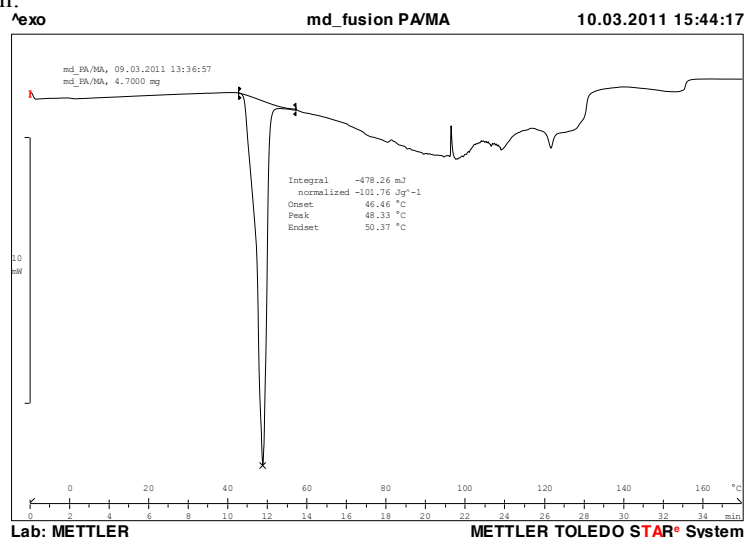
En este trabajo se han desarrollado materiales poliméricos a partir de aceites vegetales epoxidados, concretamente se han utilizado aceite de soja epoxidado (ESO), aceite de linaza epoxidado (ELO), y diferentes mezclas de ambos aceites. Con el objetivo de obtener materiales con un equilibrio en las propiedades mecánicas que los hacen aptos para su utilización como matriz en green composites.

## 2. EXPERIMENTAL

### 2.1 Materiales y preparación de las muestras

Para la realización de los materiales biodegradables se han utilizado ELO que tiene un EEW (Equivalent Epoxide Weight) de 178 y ESO que posee un EEW de 238, ambas resinas fueron suministradas por Traquiza S.A. Como agente de entrecruzamiento se utilizó una mezcla de anhídrido ftálico (PA) y anhídrido maleico (MA) que presenta una eutéctica a 48,33 °C como se puede apreciar en la Figura 1, el anhídrido ftálico al 99% de pureza fue suministrado por Acros Orgánica en un envase de 5Kg y el anhídrido maleico al 98% de pureza fue suministrado por Aldrich en un formato de 5 Kg. Como iniciador se utilizó etilenglicol extra puro que fue suministrado por Scharlau en un envase de 1 litro, y por último se utilizó Bencil dimetil amina (BDMA) con un 99% de

pureza como catalizado/acelerado que fue suministrado por Acros Organics en envase de 500 ml.

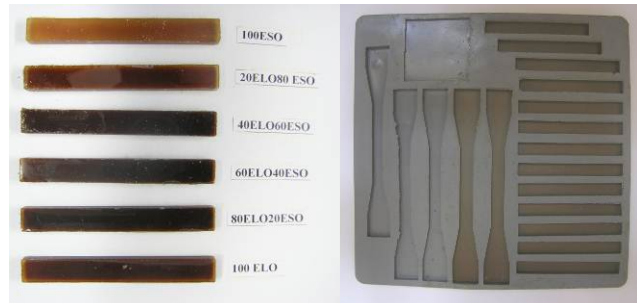


**Fig. 1. Gráfico calorimétrico de los anhídridos PA, MA y una mezcla de ambos.**

La preparación de la muestras se realizó con un radio estequiométrico 1:0,8. Primero se mezclaron el PA (23,8% en peso) y el MA (76,2% en peso) a 60°C con agitación magnética (magnetic stirrer), por otro lado se mezcló el aceite epoxidado con el BDMA (1,5%) y el etilenglicol (1%) manualmente y se atemperó en estufa a 60°C, cuando la mezcla de anhídridos se fundió se añadió la mezcla del aceite y se mantuvo con agitación magnética durante 3 minutos, posteriormente se vertió en un molde de silicona a 60 °C y se introdujo en un horno de ventilación modelo Carbolite 2416CG (Productos Keison, Barcelona, España). Los porcentajes de aceite epoxidado de las diferentes muestras y los diferentes ciclos de curado se pueden observar en la Tabla 1. En la Figura 2 se muestra las probetas obtenidas y el molde utilizado.

Muestra	%ELO	%ESO	Condiciones curado	Condiciones postcurado
100ELO	100	0	90 °C, 90 min	160 °C, 60 min
80ELO20ESO	80	20	90 °C, 90 min	160 °C, 60 min
60ELO40ESO	60	40	95 °C, 60 min 105 °C, 30 min	160 °C, 60 min
40ELO60ESO	40	60	97 °C, 45 min 105°C, 60 min	160 °C, 60 min
20ELO80ESO	20	80	110 °C, 30 min 115 °C, 45 min	160 °C, 60 min
100ESO	0	100	105°C, 90 min	160 °C, 60 min

**Tabla 1. Porcentajes de aceites y condiciones de curado utilizados en las diferentes muestras.**



**Fig. 2. Probetas obtenidas y molde de silicona utilizado**

Se obtuvieron probetas con un espesor en torno a 3-4 mm tal y como marca la norma ISO 178 para flexión.

## 2.2 Caracterización térmica

El análisis calorimétrico fue llevado a cabo usando un equipo DSC Mettler-Toledo 821(Mettler-Toledo, Schwerzenbach, Switzerland). La muestra de anhídridos usada tenían un peso entre 4,7 mg y se calentaron desde -10 °C hasta 170 °C con una velocidad de calentamiento de 5 °C/min: El ensayo fue realizado en atmosfera de Nitrógeno.

## 2.3 Caracterización mecánica

El comportamiento mecánico se realizó mediante flexión y se llevaron a cabo en una máquina universal ELIB 30 (S.A.E. Ibertest, Madrid, España) aplicando la norma ASTM D790-00. Todos los ensayos se llevaron a cabo a temperatura ambiente con una velocidad de 5 mm/min y con una célula de carga de 5 KN. Se utilizaron como mínimo 5 probetas de cada muestra y los valores correspondientes al módulo de flexión (1), flecha máxima y tensión de rotura a flexión (2) se determinaron como valor promedio de los 5 ensayos.

$$E = L^3 \cdot m \cdot (4 \cdot b \cdot d^3)^{-1} \quad (1)$$

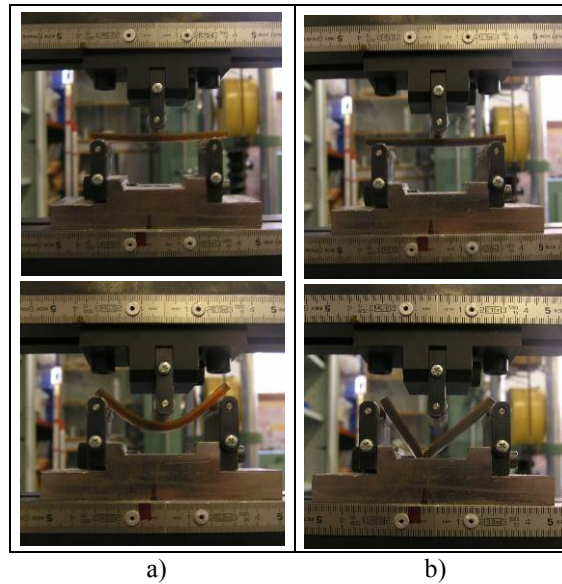
$$\sigma_R = 6 \cdot D \cdot d \cdot L^{-2} \quad (2)$$

## 2.4 Caracterización termomecánica

El análisis termomecánico fue llevado a cabo en un equipo TMA de la marca TA Instruments modelo Q400. Las muestras usadas tenían un diámetro de 7mm y un espesor de 4mm. Se utilizó el método de expansión con una temperatura de calentamiento desde 0°C hasta 140°C a 5 °C/min con un peso de 0,02 N. Todos los ensayos fueron realizados en atmosfera de Nitrógeno.

## 3. RESULTADOS

La realización del ensayo de flexión muestra que las probetas de 100ELO tienen elevada rigidez, presentando una flecha máxima pequeña y al realizar el ensayo las probetas rompen como queda representado en la Figura 3.b). En cambio las probetas de 100ESO presentan escasa rigidez y al realizar el ensayo la flecha máxima es muy elevada y las probetas no llegan a romper, este efecto está reflejado en la Figura 3.a).

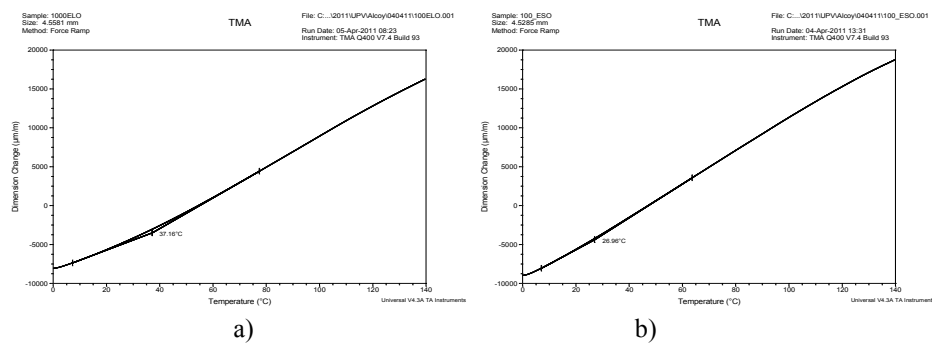


**Fig. 3. Ensayo flexión, a) probeta 100ESO; b) probeta 100ELO**

En la Tabla 2 se muestran los resultados obtenidos mediante los ensayos de flexión. Las probetas de ELO (100ELO) presentan resistencia y módulo de flexión elevados, 35,8 y 622,8 MPa respectivamente, y estas propiedades van disminuyendo conforme aumenta el contenido de ESO, hasta alcanzar valores de 1,3 MPa de resistencia a flexión y 11,1 MPa de módulo de flexión en las muestras de ESO (100ESO).

Muestra	$\sigma_R$ (MPa)	E (MPa)
100ELO	35,8	622,8
60ELO40ESO	22,6	448,5
40ELO60ESO	8,7	124,3
100ESO	1,3	11,1

**Tabla 2. Propiedades de flexión de las mezclas ELO-ESO**



**Fig. 4. Curvas TMA, a) muestra 100ESO; b) muestra 100ELO**

La Figura 4 muestra las curvas TMA de las muestras 100ELO y 100ESO con las respectivas temperaturas de transición vítrea. Estas muestran que la Tg disminuye desde 37,16 °C de las muestras de 100ELO a 26,96 °C de las muestras de 100ESO.

#### 4. CONCLUSIONES

Los resultados muestran que la muestra de 100ELO presenta elevada rigidez y a medida que aumenta la cantidad de ESO la muestra va mejorando la ductilidad. Además la Tg de la muestra 100ELO es de 37,16 °C y disminuye hasta alcanzar los 26,96 °C de la muestra 100ESO.

#### AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Ministerio de Ciencia e Innovación Ref: IPT-310000-2010-37 y a la Universidad Politécnica de Valencia Ref: PAID-06-10-003-300 por la financiación recibida.

#### REFERENCIAS

- BLEDZKI, A.K. Y JASZKIEWICZ, A. (2010). Mechanical performance of biocomposites based on PLA and PHBV reinforced with natural fibres - A comparative study to PP. *Composites Science and Technology*, 70, pp. 1687-1696.
- FORNES, F., SANCHEZ-NACHER, L., FENOLLAR, O., BORONAT, T., Y GARCIA-SANOQUERA, D. (2010). Mechanical properties of green composites based on thermoplastic starch. *5th International Conference on Times of Polymers Top and Composites*, A.A.D.G.L. Damore, Editor., Amer Inst Physics: Melville. pp. 329-332
- SINGH, S., MOHANTY, A.K., Y MISRA, M. (2010). Hybrid bio-composite from talc, wood fiber and bioplastic: *Fabrication and characterization. Composites Part a-Applied Science and Manufacturing*, 41, pp. 304-312.
- RAQUEZ, J.M., DELEGLISE, M., LACRAMPE, M.F., Y KRAWCZAK, P. (2010). Thermosetting (bio)materials derived from renewable resources: A critical review. *Progress in Polymer Science*, 35, pp. 487-509.
- SINGHA, A.S. Y THAKUR, V.K. (2008). Fabrication of Hibiscus sabdariffa fibre reinforced polymer composites. *Iranian Polymer Journal*, 17, pp. 541-553.
- THAKUR, V.K., SINGHA, A.S., Y MEHTA, I.K. (2010). Renewable resource-based green polymer composites: analysis and characterization. *International Journal of Polymer Analysis and Characterization*, 15, pp. 137-146.
- ESPINOZA-PEREZ, J.D., ULVEN, C.A., Y WIESENBERN, D.P. (2010). Epoxidized high-oleic vegetable oils applied to composites. *Transactions of the Asabe*, 53, pp. 1167-1174.
- TSUJIMOTO, T., UYAMA, H., Y KOBAYASHI, S. (2010). Synthesis of high-performance green nanocomposites from renewable natural oils. *Polymer Degradation and Stability*, 95, pp. 1399-1405.

## Síntesis de nanorefuerzos de celulosa bacterial utilizando cultivos simples

I. Algar<sup>1</sup>, S. Fernandes<sup>1,2</sup>, C. Freire<sup>2</sup>, G. Mondragon<sup>1</sup>,  
A. Arbelaiz<sup>1</sup>, A. Retegi<sup>1</sup>, C. Peña<sup>1</sup>, I. Mondragon<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Grupo 'Materiales + Tecnologías', Escuela Politécnica. Dpto. Ingeniería Química y M. Ambiente, Universidad País Vasco/Euskal Herriko Unibertsitatea. Pza. Europa 1. 20018 Donostia - San Sebastián

<sup>2</sup> Chemistry Department/ CICECO. University of Aveiro. 3810-193 Aveiro, Portugal  
e-mail: itxaso.algar@ehu.es, inaki.mondragon@ehu.es

### RESUMEN

Este trabajo se centra principalmente en la síntesis de celulosa bacterial por diferentes medios de cultivo, además de su posterior purificación y caracterización por técnicas físico-químicas y microscópicas para posibles usos futuros como nanorefuerzos en biocomposites basados en matrices de origen renovable.

La formación de la celulosa en el laboratorio por cultivos bacterianos constituye una metodología biomimética interesante y atractiva para obtener nanofibras de celulosa pura. Mediante la selección de los sustratos, condiciones de cultivo, diversos aditivos, y finalmente la cepa bacteriana, es posible controlar la masa molecular, su distribución, así como su estructura supramolecular. Por lo tanto, es posible controlar las propiedades finales de las fibras de celulosa y también el curso de la biosíntesis.

### 1. INTRODUCCIÓN

En los últimos años, la preocupación debida a la contaminación asociada a los compuestos sintéticos como los plásticos y su incidencia sobre el medio ambiente ha incrementado de manera considerable. Por ello, se plantea la necesidad de buscar recursos renovables sin impacto ambiental (Gandini et al. 2008).

Entre los recursos renovables sin duda el más importante debido a su alta disponibilidad y biodegradabilidad se encuentra la celulosa, que constituye el polímero semi-cristalino más abundante en la naturaleza. Su principal fuente son las paredes celulares de las plantas, pero es posible obtener celulosa de algas y de la actividad de microorganismos. Estos últimos proporcionan la celulosa bacterial (BC) también conocida como celulosa microbiana que se reportó por primera vez en 1886 por A.J Brown.

La celulosa bacterial surge de la biosíntesis inducida por bacterias pertenecientes a géneros *Gluconacetobacter*, *Rhizobium*, *Sarcina*, *Agrobacterium*, *Alcaligenes*, etc. (Kongruang (2008), Retegi et al. 2010). Entre ellos, el que posee la mejor eficacia para producir celulosa, y por eso el más estudiado, es la *Gluconacetobacter Xylinus*

(también denominados como *Acetobacter Xylinum*), bacterias gram-negativas, aeróbicas, capaces de convertir la glucosa, en sustratos orgánicos y otros en celulosa. El mecanismo de síntesis, le confiere una pureza superior a la de las demás celulosas, lo cual le otorga características esenciales sólo presentes en la celulosa de origen bacteriano; alto grado de cristalización, alta resistencia a la tracción (propiedades mecánicas), insolubilidad extrema en la mayoría de los disolventes, estabilidad térmica, moldeabilidad, carácter hidrofílico y biocompatibilidad, los cuales han atraído gran atención por sus aplicaciones biomédicas (Chawla et al. 2009, Klemm & Marsch et al. 2001).

## 2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

### 2.1 Materiales

Se utilizaron glucosa, extracto de levadura, fosfato disódico ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ) y ácido cítrico suministrados por la casa Sigma-Aldrich Química SA y también otros productos químicos tales como el ácido acético (96%) y hidróxido potásico suministrados por la casa Panreac.

### 2.2 Biosíntesis de películas de BC

En la biosíntesis de la BC se emplean dos medios de cultivos, pero en cualquier caso, la celulosa se ha sintetizado mediante la bacteria *Gluconacetobacter Xylinus* en cultivo estática, obteniéndose así una película en la superficie del medio de cultivo, es decir, en la interfase líquido/aire.

El medio con residuos de ananá se ha preparado con alimentos en agua ajustando el pH con ácido acético. Este se inocula y se incuba estáticamente durante un periodo a 28 °C. El medio de cultivo Hestrin y Schramm (HS), se compone de 2% (w/v) de glucosa, 0.5% (w/v) de extracto de levadura, 0.5% (w/v) peptona, 0.27% (w/v) de fosfato disódico y ácido cítrico es también incubado estáticamente a 28 °C.

#### *Purificación y obtención de films de BC*

La película de BC que crece en la interfase es previamente lavada con agua y posteriormente tratada con una solución de KOH con el fin de eliminar compuestos no celulósicos (componentes del medio y bacterias). Después, se continúa lavando con agua hasta la neutralización total.

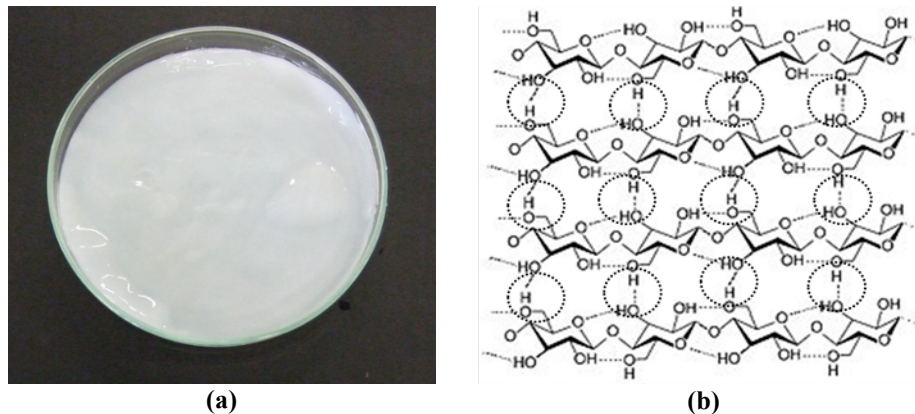
Para la obtención de los films, la celulosa obtenida después del tratamiento con KOH se ha suspendido en agua y filtrado a vacío obteniendo así films de BC que han sido posteriormente secados y prensados.

## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se presentan como resultados las caracterizaciones morfológicas de las microfibrillas (nanofibras) obtenidas mediante microscopía de fuerzas atómicas.

En ambos cultivos estáticos se forma una membrana gelatinosa de BC con un espesor de 0.5-1 cm, Figura 1. Esta se compone de una pequeña cantidad de nanofibras que contienen alrededor de un 98% de agua. En estado húmedo, la película es homogénea y moldeable y si se somete a la deshidratación irreversible por evaporación del agua se obtienen films mediante los nuevos puentes de hidrógeno que surgen entre los grupos hidroxilo.

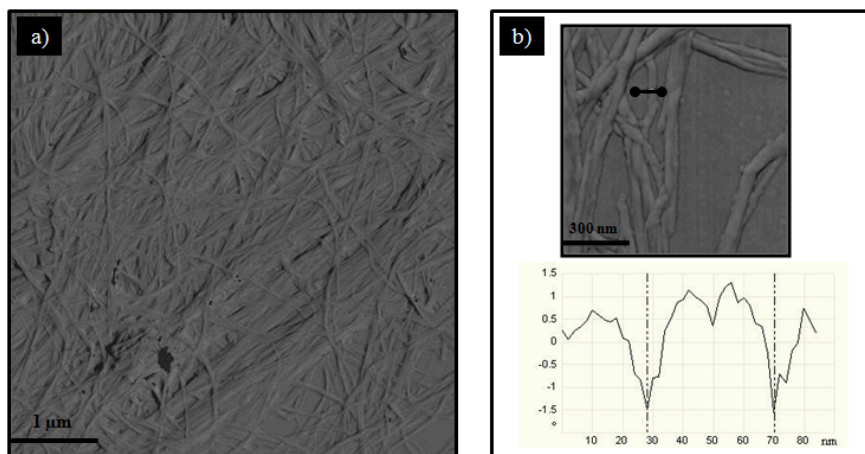




**Fig. 1. (a) Fotografía de la membrana de BC en estado húmedo (gel) después del tratamiento con KOH y (b) representación de la formación de puentes de hidrógeno entre moléculas de celulosa adyacentes.**

Las fibras, que tienen longitudes del orden de 1-9  $\mu\text{m}$  forman una densa estructura reticulada estabilizada por numerosos puentes de hidrógeno. Estos son responsables de la estructura supramolecular, con relativa rigidez, la cual se refleja en la tendencia a cristalizar y la capacidad de generar estructuras fibrilares (Krassig et al. 1993, Yamanka et al. 2000).

El análisis morfológico de las nanofibras y el estudio de su tamaño se ha realizado por microscopia de fuerza atómica (AFM). En la Figura 2 se observa claramente que las fibras tienen formas longitudinales.



**Fig. 2. Imágenes de AFM: a) film de BC y b) fibras de BC y su distribución de tamaños.**

De esta forma, se puede estimar que los diámetros de las fibras se encuentran en la escala nanométrica, siendo de 30-35 nm de diámetro y de longitud de 1-9  $\mu\text{m}$ , por lo

que la relación L/R es alta, algo a tener en cuenta en el análisis de las propiedades mecánicas.

#### 4. CONCLUSIONES

Se evidencia que tanto en su estado natural como liofilizada, en ambos cultivos la celulosa presenta una estructura fibrilar que la hace atractiva para su uso como nanorefuerzos de materiales compuestos.

#### AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Gobierno Vasco/Eusko Jaularitza en el marco de Grupos Consolidados (IT-365-07) y ETORTEK/inanoGUNE (IE09-243). Adicionalmente, I.A. agradece a la UPV/EHU (Programas de ayuda al Personal de Investigación en Formación). Además, se agradece a la unidad 'Macroconducta –Mesoestructura – Nanotecnología' de SGIker de la UPV/EHU.

#### REFERENCIAS

- CHAO, Y., ISHIDA, T., SUGANO, Y., SHODA, M. (2000). Bacterial cellulose production by *Acetobacter xylinum* in a 50-L internal-loop airlift reactor. *Biotechnology and Bioengineering*, 68, pp. 345-352.
- CHAWLA, P. R., BAJAJ, I. B., SURVASE, S. A., SINGHAL, R. S. (2009). Microbial cellulose: fermentative production and applications. *Food Technology and Biotechnology*, 47, pp. 107-124.
- GANDINI, A. (2008). Polymers from renewable resources: a challenge for the future of macromolecular materials. *Macromolecules*, 41, pp. 9491-9504.
- KLEMM, D., SCHUMANN, D., UDHARDT, U., MARSCH, S. (2001). Bacterial synthesized cellulose - artificial blood vessels for microsurgery. *Progress in Polymer Science*, 26, pp. 1561-1603.
- KONGRUANG, S. (2008). Bacterial cellulose production by *Acetobacter xylinum* strains from agricultural waste products. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 148, pp. 245-256.
- RETEGI, A., GABILONDO, N., PEÑA, C., ZULUAGA, R., CASTRO, C., GAÑAN, P., DE LA CABA, K., MONDRAGON, I. (2010). Bacterial cellulose films with controlled microstructure-mechanical property relationship. *Cellulose*, 17, pp. 661-669.
- YAMANAKA, S., ISHIHAR, M., SUGIYAMA, J. (2000). Structural modification of bacterial cellulose. *Cellulose*, 7, pp. 213-225.

## **Materiales compuestos con refuerzos de fibra de yute en la fabricación de ayudas técnicas para discapacitados**

**D.R. Hernández Ochoa,**

Centro de Estudios CAD/CAM. Facultad de Ingeniería. Universidad de Holguín, Cuba

**A.T. Pérez Rodríguez,**

Grupo de Investigación de Materiales y Ambiente. Dpto. de Física y Química.

Facultad de Ingeniería. Universidad de Holguín, Cuba.

**R.F. Beltrán Reyna**

Departamento de Ingeniería Mecánica. Facultad de Ingeniería.

Universidad de Granma, Cuba.

### **RESUMEN**

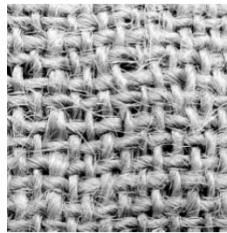
En la actualidad ha venido creciendo el interés en el uso de los bio-composites en diferentes aplicaciones, estos están constituidos por fibras naturales como refuerzo y por polímero por matriz. Los bio-composites tienen importantes ventajas tales como ser ecológicos, ligeros, biodegradables y de bajo costo. El objetivo de este trabajo es evaluar la posibilidad de sustituir los protectores laterales plásticos de las sillas de ruedas por similares de compuesto de fibra natural de yute, utilizando como matriz poliéster insaturado. Concluyendo que esta sustitución es viable empleando el método de inyección de resina “Vacum Infusion”.

### **1. INTRODUCCION**

En la producción de ayudas técnicas para discapacitados se emplean cada vez más piezas de material termo plástico, obtenidas por procesos de inyección en moldes con un alto coste de fabricación que se amortizan cuando existen grandes volúmenes de producción, sin embargo en empresas con volúmenes de producción pequeños y en países poco industrializados resulta imposible asumir los costos de máquinas de inyección de plástico y la fabricación de moldes. El objetivo de este trabajo es evaluar la posibilidad de sustituir los protectores laterales plásticos de las sillas de ruedas por similares de compuesto de fibra natural de yute, utilizando como matriz al poliéster insaturado, empleando el método de fabricación de inyección de resina “Vacum Infusion”. El método consiste en hacer ingresar la resina líquida catalizada, efectuando vacío en el molde cerrado que contiene el refuerzo. La misma cura dentro del molde, cuando ya posee integridad estructural es desmoldada y se somete a un proceso de postcurado en una estufa. Se elige esta técnica debido a la facilidad de implementación en empresas pequeñas y el buen acabado del producto final.

## 2. CARACTERIZACION DEL COMPUESTO YUTE - POLIÉSTER

El material compuesto de fibra natural de yute en matriz de poliéster insaturado ha sido estudiado por varios autores que indican que puede llegar a ser una alternativa de uso similar a los compuestos de fibra de vidrio en matriz de poliéster insaturado [Roe et al. (1985), Rodríguez et al. 2005, Doan 2006, Cavalcanti 2010 y Sever et al. 2010]. La estructura del refuerzo tejido elaborado con fibra natural de yute se muestra en la Figura 1 y las Tablas 1 y 2 resumen la composición y propiedades de la misma.



**Fig. 1 Tejido empleado como refuerzo elaborado con la fibra natural de yute.**

Componentes de la Fibra de Yute	(%)
Celulosa	64.4
Hemi-celulosa	12.0
Pectina	0.2
Lignina	11.8
Sustancias solubles en agua	1.1
Cera	0.5
Agua	10.0

**Tabla 1. Composición de la fibra natural de yute (Doan 2006).**

Fibra	Módulo de Young's (GPa)	Resistencia en Tracción (MPa)	Densidad específica	Espesor (mm)
Yute	38	393	1.3	0.45

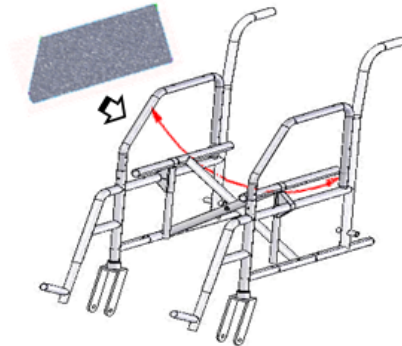
**Tabla 2. Propiedades de la fibra natural de yute (Rodríguez et al. 2005).**

Compuesto	Modulo a Flexión (GPa)	Resistencia a Flexión (MPa)
Yute – Poliéster Insaturado	6.61	103.2

**Tabla 3. Propiedades del compuesto yute - poliéster a flexión (Sever et al. 2010).**

## 3. ANÁLISIS DEL DISEÑO

La pieza de la silla de ruedas para discapacitados seleccionada por su destino de servicio pasivo y baja exigencia de resistencia mecánica es el protector lateral que evita que las salpicaduras de barro y agua caigan sobre la persona con discapacidad durante su desplazamiento en este tipo de ayuda técnica. La conformación geométrica del protector lateral es sencilla en forma de chapa y es de fácil montaje quedando fija con 4 tornillos al marco del apoyabrazos como se muestra en la Figura 2.



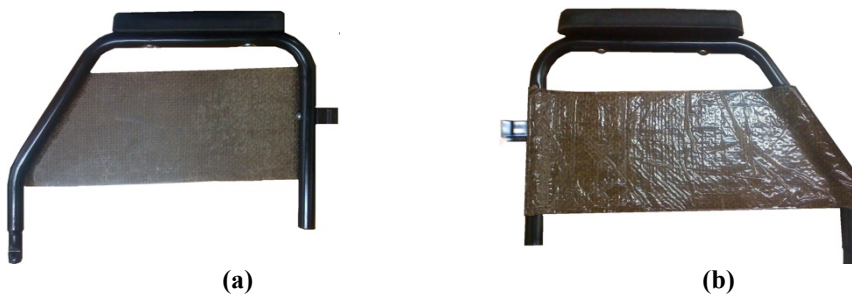
**Fig. 2 Colocación del protector lateral de la silla de rueda para discapacitado.**

La configuración plana constituye una ventaja para la fabricación por el método de inyección de resina “Vacum Infusion”, como se muestra en la Figura 3.



**Fig. 3 a) Molde del protector lateral. b) Fabricación por inyección de resina.**

El protector lateral puede ser pintado o pulido como se muestra en Figura 4



**Fig. 4 Colocación del protector lateral en el apoyabrazos a) Vista interior b) Vista exterior.**

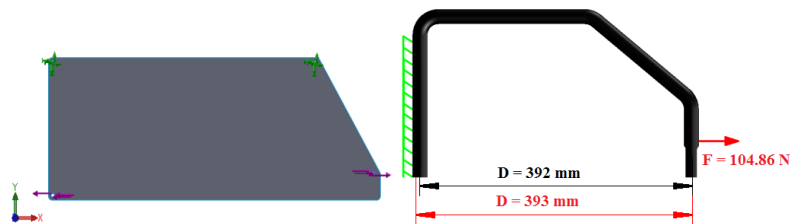
#### 4. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN

Para la realización del presente estudio se utilizó el software SolidWorks® Premium 2010 el cual permite crear a partir de superficies modelos CAD que se pueden analizar empleando el módulo “Simulation”, para materiales compuestos modelados con elementos finitos tipo “SHELL”, para realizar el análisis se emplearon 2 capas de yute en matriz de poliéster cuyas propiedades se muestran en la Tabla 4.

Compuesto	Valor	Unidades
Módulo de elasticidad en X	38000	N/mm <sup>2</sup>
Módulo de elasticidad en Y	38000	N/mm <sup>2</sup>
Coefficiente de Poisson en XY	0.394	N/D
Densidad de masa	1.235	kg/m <sup>3</sup>
Límite de tracción en X	20.8	N/mm <sup>2</sup>
Límite de tracción en Y	20.8	N/mm <sup>2</sup>
Límite de compresión en X	20.8	N/mm <sup>2</sup>
Límite de compresión en Y	20.8	N/mm <sup>2</sup>
Módulo cortante en XY	318.9	N/mm <sup>2</sup>
Límite cortante en XY	30	N/mm <sup>2</sup>
Límite elástico	380	N/mm <sup>2</sup>

**Tabla 4. Propiedades material compuesto yute–poliéster (Rodríguez et al. 2005).**

Sobre el modelo actúan las cargas equivalentes 104.86 N, estas fuerzas son producto de la acción que ejercen los laterales de la silla de rueda sobre los tubos del marco de los apoya brazos y estos a su vez sobre el protector lateral de la silla, debido a las desviaciones en forma de hamaca que ocurren en las crucetas de la silla de rueda al desplazarse por diferentes terrenos y estos desplazamientos se ven reflejados sobre los protectores laterales de la silla de ruedas tal como se muestra en la Figura 5.



**Fig. 5 Restricciones y cargas que actúan sobre el marco del apoya brazos de la silla de ruedas para discapacitados.**

El análisis de tensiones y desplazamientos en el eje X constituye el aspecto fundamental del estudio tal como se puede apreciar en las Figuras 6 y 7 cuyos valores máximos y mínimos se ilustran en la Tabla 5

Eje	Tensiones Max. (N/mm <sup>2</sup> )	Tensiones Min. (N/mm <sup>2</sup> )	Desp. Max. (mm)	Desp. Min. (mm)
X	9.66	-4.0	0.285	0.00

Tabla 5. Valores máximo y mínimos de tensiones y desplazamientos en el eje X



Fig. 6 Representación gráfica de las tensiones en el eje X.

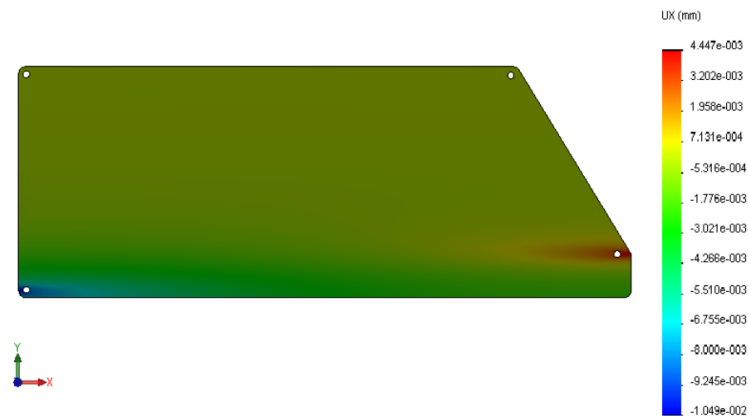


Fig. 7 Representación gráfica de los desplazamientos en el eje X.

## 5. CONCLUSIONES

Los resultados muestran que es posible la sustitución de los protectores laterales plásticos de las sillas de ruedas para discapacitados, por similares de compuesto de fibra natural de yute utilizando como matriz al poliéster insaturado.

**AGRADECIMIENTOS**

Los autores desean agradecer al proyecto AECI PCI (A/025141/09 - A/030771/10) “Concepción y Fabricación de Ayudas Técnicas para Discapacitados Físicos Con Materiales Compuestos de Bajo Costo” y al grupo de investigación Análisis y Materiales Avanzados para el Diseño Estructural de la Universidad de Girona, el apoyo para la realización de la presente investigación.

**REFERENCIAS**

- CAVALCANTI, W. S. LIMA, A. G. B. CARVALHO, L. H. (2010) Water Sorption in Unsaturated Polyester Composites Reinforced With Jute and Jute/Glass Fiber Fabrics: Modeling, Simulation and Experimentation, *Polimeros: Ciência e Tecnologia*, Vol. 20, No. 1, pp. 78-83
- DOAN, THI THU LOAN (2006) Investigation on jute fibres and their composites based on polypropylene and epoxy matrices, *Erlangung des akademischen Grades Doktoringenieur*, pp 1-138
- MAHA, M. J., KHANB, M. A., KHAN, R. A. (2011) Fabrication and Characterization of Jute Fiber Reinforced Low Density Polyethylene Based Composites: Effects of Chemical Treatment, *Journal of Scientific Research Publications*. Vol. 3, No. 2, pp. 249-259
- RODRÍGUEZ, E. PETRUCCI, R. PUGLIA, D. KENNY, J. M. VÁZQUEZ, A. (2005). Characterization of Composites Based on Natural and Glass Fibers Obtained by Vacuum Infusion. *Journal of Composite Materials* Vol. 39, No. 3, pp. 265-282, American Society for Composites
- RODRÍGUEZ, E. VÁZQUEZ, A. (2003). Propiedades Mecánicas de Materiales Compuestos con Fibras Naturales Obtenidos Mediante la Técnica de Vacuum Infusion. *Jornadas SAM/ CONAMET/ Simposio Materiales* Vol. 11-11, N, pp. 950-953
- ROE, P. J., ANSELL, M. P. (1985) Jute-reinforced polyester composites, *Journal of Materials Science* No. 20, pp. 4015-4020
- SEVER, K. SARIKANAT, M. SEKI, Y. ERKAN, G. ERDOGAN, U. H. (2010). The Mechanical Properties of  $\gamma$ -Methacryloxypropyltrimethoxy silane - treated Jute/Polyester Composites, *Journal of Composite Materials* Vol. 44, No. 15, pp. 1913-1924, American Society for Composites



## **Modelling of behaviour of carbon nanotube-reinforced composites**

**F. Otero, S. Oller, X. Martínez,**

Departamento de Resistencia de Materiales y Estructuras en la Ingeniería, ETSECCPB,  
Universidad Politécnica de Cataluña, Barcelona, España.

**O. Salomón**

Centro Internacional de Métodos Numéricos en Ingeniería (CIMNE), Barcelona,  
España.

### **ABSTRACT**

Carbon nanotubes (CNTs) have been regarded as ideal reinforcements of high-performance composites. A key factor for the reinforcement efficiency is the interface bonding between the CNTs and the matrix. The present work presents a new constitutive model to predict the performance of composites made of CNTs that takes into account explicitly the mechanical performance of the interface between the matrix and the CNTs. The constitutive model is based in the mixing theory, which allows representing each composite component with its own constitutive law.

The new formulation divides the composite in matrix and a new element result of the coupling of CNTs with the interface material. The matrix and the CNTs-interface are related with the parallel mixing theory; this is, they are assumed to have an isostrain behaviour. On the other hand, CNTs and interface material are bonded together with a combination of parallel and serial mixing theories.

The relation defined between interface and CNTs components considers that there are two regions situated at both ends of the nanotube, where the stress of the interface and the CNTs are coincident. In these regions the load is transferred from the interface to the nanotube and has a serial performance. On the other hand, the central section of the CNTs has a parallel performance; in it CNTs are capable to develop their full strength.

When the stress in the region of ends of the nanotube reaches to the limit tension of the interface starts nonlinear behaviour. The properties of the interface zone are degraded and the region of ends of the nanotube starts to grow, in other words, is like if the nanotube is shortened. Finally, for high nonlinear behaviour the interface and CNTs are bonded together with a full serial theory, but at this point of the interface properties are highly degraded. Then, the final properties of the composite are similar to the properties of the matrix component.

The numerical results of the model presented have been compared with experimental data showing good agreement.

### **1. INTRODUCTION**

The constitutive model is based in the mixing theory, which allows representing each composite component with its own constitutive law (Car et al. 2000). Figure 1 shows a general description of the proposed procedure to simulate CNTs reinforced composites.

In order to take into account the directionality of CNTs, the composite is divided in several layers; each one with a different orientation of CNTs.

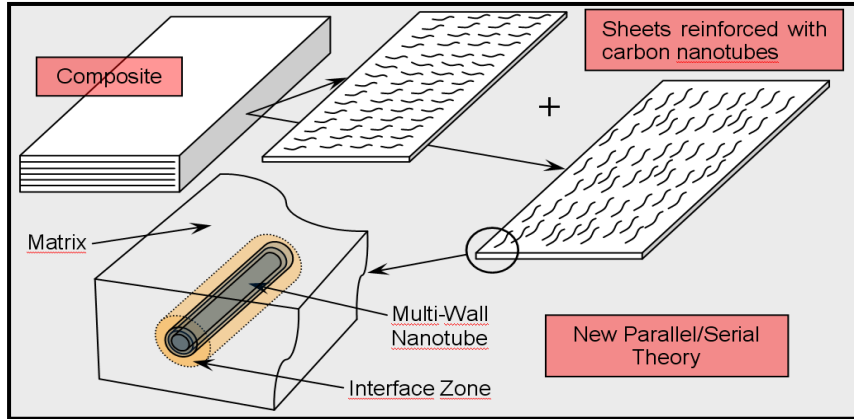


Fig. 1. Representation of formation of a reinforced composite.

## 2. DESCRIPTION OF CONSTITUTIVE MODEL

The different layers are coupled together with the parallel mixing theory. Therefore, the strain and stress tensor of the composite can be written as:

$$\varepsilon^C = \varepsilon^{L1} = \varepsilon^{L2} = \dots = \varepsilon^{Ln} \quad (1)$$

$$\sigma^C = k^{L1} \sigma^{L1} + k^{L2} \sigma^{L2} + \dots + k^{Ln} \sigma^{Ln} \quad (2)$$

Layers reinforced with CNTs have been obtained using a new mixing theory formulation, which combines the mechanical performance of the three co-existing components: matrix, CNTs and the interface region between them (Coleman et al. 2006). Therefore, with the current formulation the behaviour of the composite also depended on the constitutive model of the interface.

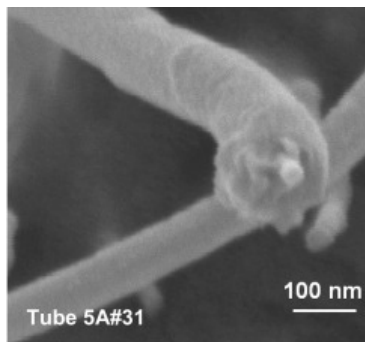
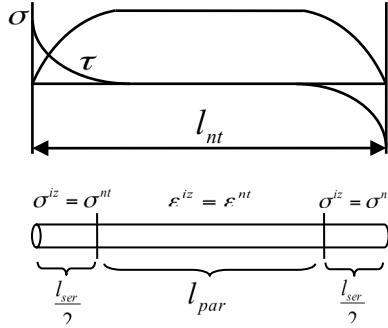


Fig. 2. Images of the fracture surface of the composite (Ding et al. 2003).

The formation of the interface is associated to the presence of CNTs in the matrix and may be enhanced by the functionalization of CNTs. The main difference between the original matrix and the interface is that the last one has a larger degree of cristallinization, which gives it improved mechanical properties (Coleman et al. 2006).

The new formulation divides the composite in matrix and a new element result of the coupling of CNTs with the interface material. The matrix and the CNTs-interface are related with the parallel mixing theory. On the other hand, CNTs and interface material are bonded together with a combination of parallel and serial mixing theories. In a serial behaviour all composite constituents have the same value for the stress component.



**Fig. 3. Different regions in CNTs-interface.**

Figure 3 shows the traction tension distribution in a short reinforcement and shear tension in interface. In the central zone, the shear stress is zero because the strain in the matrix and the reinforcement is the same. A simplified model can be obtained if it defines two regions at both ends of the nanotube. The stresses in the interface and the CNTs in this region are assumed to be equal and they have serial behaviour. The load is transferred from the interface to the nanotube in these regions. On the other hand, the central section has a parallel performance because the strains are equal. In this zone the CNTs are capable to develop their full

strength.

A parallel factor named  $N^{par}$  is defined to consider these two different phenomenon. This parameter quantifies the length of the nanotube-interface element with a parallel behaviour and the length with a serial performance is the complementary. This value is calculated based on the short fiber formulation in according to Oller (2003). The  $b/r_{nt}$  is the ratio between interface thickness and nanotube radius.

$$N^{par} := \frac{l_{par}}{l_{nt}} \quad (0 \leq N^{par} \leq 1) \quad , \quad l_{par} = \frac{1}{\beta} \cosh^{-1} \left[ \frac{1}{3} \cosh(\beta l_{nt}) \right] \quad , \quad \beta = \sqrt{\frac{2G_{iz}}{E_{nt} d_{nt}^2 \ln(1 + b/r_{nt})}} \quad (3)$$

## 2.1 Formulation of constitutive model

The expression of the Helmholtz free energy proposed for the composite material may be described as:

$$\Psi = k_m \Psi_m + (k_{nt} + k_{iz}) \left[ \underbrace{N^{par} (\bar{k}_{nt} \Psi_{nt} + \bar{k}_{iz} \Psi_{iz})}_{\tilde{\Psi}_{ntiz}^{par}} + \underbrace{(1 - N^{par}) (\bar{k}_{nt} \Psi_{nt} + \bar{k}_{iz} \Psi_{iz})}_{\tilde{\Psi}_{ntiz}^{ser}} \right] \quad (4)$$

where  $\Psi_m$ ,  $\Psi_{nt}$  y  $\Psi_{iz}$  are the specific Helmholtz free energy for the matrix, CNTs and the interface components, respectively;  $k_m$ ,  $k_{nt}$  y  $k_{iz}$  are the volume fraction of each component. The tangent constitutive tensor of the composite material may be derived from (4):

$$\mathbf{C} = \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \boldsymbol{\varepsilon} \otimes \partial \boldsymbol{\varepsilon}} = k_m \frac{\partial^2 \Psi_m}{\partial \boldsymbol{\varepsilon}_m \otimes \partial \boldsymbol{\varepsilon}_m} + \frac{\partial^2 \tilde{\Psi}_{ntiz}^{par}}{\partial \boldsymbol{\varepsilon}_{ntiz}^{par} \otimes \partial \boldsymbol{\varepsilon}_{ntiz}^{par}} + \frac{\partial^2 \tilde{\Psi}_{ntiz}^{ser}}{\partial \boldsymbol{\varepsilon}_{ntiz}^{ser} \otimes \partial \boldsymbol{\varepsilon}_{ntiz}^{ser}} \quad (5)$$

Finally, the tangent constitutive is:

$$\mathbf{C} = k_m \mathbf{C}_m + (k_{nt} + k_{iz}) \left[ N^{par} \mathbf{C}_{ntiz}^{par} + (1 - N^{par}) \mathbf{C}_{ntiz}^{ser} \right] \quad (6)$$

$$\mathbf{C}_{ntiz}^{par} = \bar{k}_{nt} \mathbf{C}_{nt} + \bar{k}_{iz} \mathbf{C}_{iz} \quad \mathbf{C}_{ntiz}^{ser} = \left[ \bar{k}_{nt} \mathbf{C}_{nt}^{-1} + \bar{k}_{iz} \mathbf{C}_{iz}^{-1} \right]^{-1} \quad \bar{k}_{nt} = \frac{k_{nt}}{k_{nt} + k_{iz}} \quad \bar{k}_{iz} = \frac{k_{iz}}{k_{nt} + k_{iz}} \quad (7)$$

## 2.2 No-elastic behaviour of the present model

There are currently different constitutive model to simulate nonlinear behaviour of materials. The model presented here can use any of such formulations (plasticity, damage, viscosity, etc.) for the simple materials. The nonlinear behaviour of the composite is coupling result of its no lineal components. The damage in the components affects the composite formulation. The interaction between simple materials depends of the actual condition of each component. The stress transfer capacity is affected by interface condition in the serial zone. The composite starts to lose stiffness when the interface initiates the damage process. The interface zone begins to break at the ends of nanotubes because the stress is the highest. This can be understood as having a shorter effective nanotube. Therefore, the length of the nanotube that behaves in parallel is reduced. The parallel length used for parallel factor definition depends on the interface damage and can be computed as:

$$l_{par} = l_{par}^o (1 - d) \quad (8)$$

where  $l_{par}^o$  is the initial length of the nanotube working in parallel.

## 3. RESULTS

In order to validate the formulation proposed, the numerical results of the model have been compared with experimental data found in literature (Coleman et al. 2006). The mechanical properties of the MWCNT used consider that stiffness is provided by the outer wall of CNTs and that it acts as an effective solid fiber with the same diameter and length. Therefore, the simulation calculates an effective Young's modulus of the CNTs from the Young's modulus of the outer wall [1 TPa] and its thickness [0.34 nm] according to Thostenson et al. (2003).

CNTs type	D [nm]	L [μm]	L/D	b/r <sub>nt</sub>	E <sub>eff</sub> [Gpa]	N <sup>par</sup>
Arc-MWNT	24	1	42	0,81	57	0,97
CVD-3	16	3,8	238	1,47	85	0,99
CVD-2	14	2,1	150	2,27	97	0,99
CVD-1	15	1,8	120	2,83	91	0,98
Dwnt	2,5	2,2	880	4,87	544	0,99

Table 1. Relevent data for implementation of model.

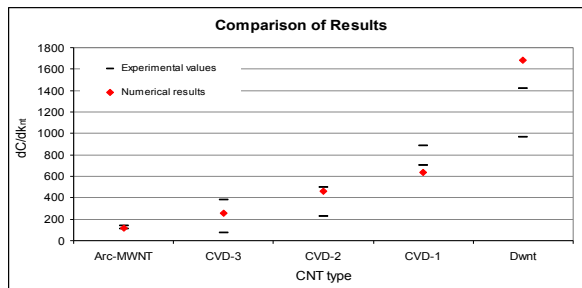


Fig. 4. Comparison of numerical and experimental results.

Table 1 shows the geometry and mechanical data of each CNT. The matrix (polyvinyl alcohol [1.9 MPa]) is the same for all composite. The Young's modulus of the interface corresponds to the one of a crystalline matrix [46 MPa].

Figure 4 shows the results of  $dC/dk_{nt}$ , that is the slope of the

curves of Young's modulus ( $C$ ) divided by volume fractions of nanotubes ( $k_{nt}$ ), for each kind of MWNTs. In the graphic the short lines show the range of experimental data for each CNT type.

### 3.1 No-elastic response comparison

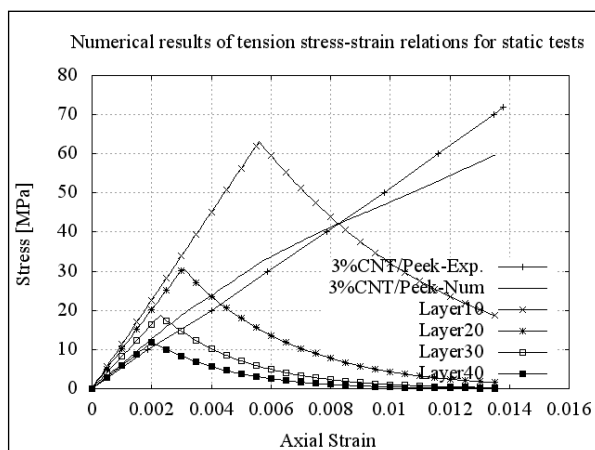
The nonlinear behaviour of the numerical model has been compared with experimental data obtained from M-Rect project (see acknowledgements). The matrix used is PEEK; Young's modulus and shear modulus were measured: 3.9 [GPa] and 1.9 [GPa], respectively. The composite has a 3% weight of MWNT (Baytubes® C 70 P) but measurements with X-ray show an apparent 5% weight, this means that the nanotubes have a higher apparent diameter than the pristine one. Therefore, the  $b/r_{nt}$  is calculated assuming that 2% weight extra is the coating polymer around the nanotubes. The Young's modulus of the interface zone is estimated with the same consideration that Coleman et al. (2006) but the data used for calculate are of the paper of Díez-Pascual et al. (2010) and the Young's modulus obtained is 5 [GPa].

CNT type	D [nm]	L [mm]	L/D	$b/r_{nt}$	$E_{eff}$ [GPa]	$N^{par}$
MWNT	13	1	77	0,3	105	0,97

**Table 2. Project data for implementation of model.**

The numerical composite model is form with layers that have different orientation of CNTs. The constitutive model used for Peek material is an elasto-plastic model, for the interface zone is an explicit scalar elasto-damage and for the nanotube is an elastic model. The damage starts at the interface that works in serial with nanotubes when the shear stress exceeds 15 MPa in the interface. The damage variable on the interface controls the  $N^{par}$  factor and when the damage increases the  $N^{par}$  decreases (eq. (8)).

The angle and the volume fraction of each layer that show the figure 6 is proposed to represent the angles distribution of CNTs into the composite. Figure 5 shows the numerical and experimental results of tensile test for the composite; it shows also the behaviour of serial interface in each layer. The damage onset in the layers with higher angle because the shear stresses are higher on these layers. In each layer, the



**Fig. 5. Tensile test numerical results.**

constitutive behaviour changes with the  $N^{par}$  factor. Finally, when the damage variable the interface is equal to one, the behaviour between nanotube and interface is full serial; the interface is full damaged too and stress transfer to the nanotube is impossible.

Therefore, the numerical curve of the composite loses stiffness when at the different layers start the damage process. At the end of the test, the stiffness of composite is

equal to 96.75% (95% weight of PEEK) of the stiffness of matrix at this stage. The

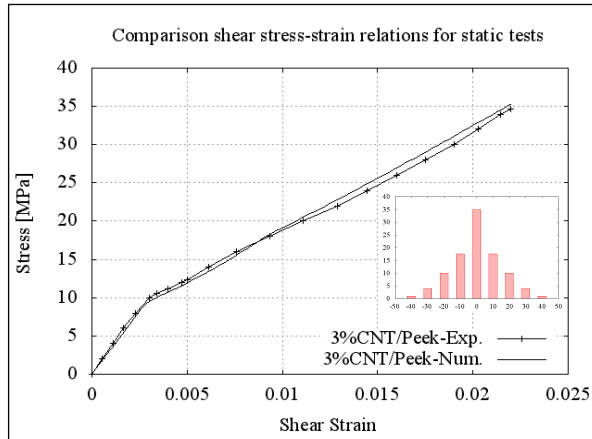


Fig. 6. Shear test results and CNT's distribution.

matrix changes its behaviour in the composite that when is alone. This would explain the different final slopes shown in figure 5.

Figure 6 shows the numerical and experimental data for shear test. The general behaviour of layers is similar to the tensile test before. In this case, the numerical prediction curve is very good in comparison with the experimental result.

#### 4. CONCLUSIONS

The main advantage of the model presented is that it can use any constitutive model for the component materials (CNTs, matrix, interface). On the other hand, the model considers an explicit interface zone and its influence in the behaviour of composite. The elastic properties and nonlinear behaviour estimated with the model are in good agreement with experimental values.

#### ACKNOWLEDGEMENTS

This work has been supported by the European community under grant 246067, Multiscale Reinforcement of Semi-crystalline Thermoplastic Sheets and Honeycombs (M-RECT), NMP-2009-2.5-1.

#### REFERENCES

- CAR, E., OLLER, S., And OÑATE, E. (2000) An anisotropic elastoplastic constitutive model for large strain analysis of fiber reinforced composite materials, *Comput. Methods Appl. Mech. Engrg.* 185 pp. 245-277.
- COLEMAN, J. N., CADEK, M., Et al. (2006) Reinforcement of polymers with nanotubes. The role of an ordered polymer interfacial region. Experiment and modeling, *Polymer* 47, pp. 8556-8561.
- DÍEZ-PASCUAL, A., Et al. (2010) High performance peek/carbon nanotube composites compatibilized with polysulfones-II. Mechanical and electrical properties, *Carbon* 48, pp. 3500-3511.
- DING, W., EITAN, A., Et al. (2003) Direct observation of polymer sheathing in carbon nanotube-polycarbonate composites, *Nano Letters*, Vol. 3 No. 11, pp. 1593-1597.
- OLLER, S. (2003) Simulación numérica del comportamiento mecánico de los materiales compuestos, *CIMNE*, Universidad Politécnica de Cataluña.
- THOSTENSON, E. T. And CHOU T. W. (2003) On the elastic properties of carbon nanotube-based composites: modelling and characterization, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 36, pp. 573-582.

## **Efecto del grosor de lámina en paneles de material compuesto bajo condiciones de impacto a baja velocidad**

**E.V. González, P. Maimí,**

Departamento de Ingeniería Mecánica y de la Construcción Industrial, Grupo de investigación AMADE, Universidad de Girona, España.

**P.P. Camanho**

Departamento de Mecânica, Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto, Portugal.

### **RESUMEN**

El presente trabajo es un estudio sobre los efectos del grosor de lámina en paneles planos, rectangulares, monolíticos, fabricados con láminas de material compuesto de matriz polimérica, bajo condiciones de impacto por caída libre de una masa. Básicamente, se llevan a cabo tres tareas para analizar el efecto del grosor de lámina en la resistencia al daño y en la tolerancia al daño de los paneles, y son: descripción analítica del ensayo a impacto, diseño y realización de un plan de ensayos, y elaboración de ensayos virtuales mediante el uso de un código de elementos finitos.

### **1. INTRODUCCIÓN**

La predicción del daño en estructuras fabricadas con láminas de material compuesto de matriz polimérica bajo condiciones de impacto es un problema complejo. El daño resulta de la interacción entre diferentes mecanismos de fallo y depende de los parámetros que gobiernan el problema. Estos parámetros se pueden dividir en tres grupos: parámetros de la estructura, parámetros del proyectil y las condiciones ambientales. La identificación de la iniciación y de la propagación del daño es de especial interés, dado que informa de la resistencia residual de la estructura, es decir, de su tolerancia al daño.

Normalmente, para estructuras con configuraciones y geometrías simples, tales como paneles planos, rectangulares y monolíticos, es posible la descripción analítica del evento de impacto. Esta descripción comprende modelos que predicen la respuesta elástica para un tipo o un rango de comportamientos a impacto, y modelos que predicen el umbral para la iniciación del daño formulados para un comportamiento particular. En impactos de baja velocidad, el parámetro que se suele usar para determinar el inicio del daño es la fuerza máxima elástica y se compara con el umbral correspondiente. En el presente trabajo, la descripción analítica se usa para la definición del plan experimental de ensayos para el análisis del efecto del grosor de lámina. Además de la adecuada definición de las configuraciones a impacto, se deben llevar a cabo otras tareas en el trabajo experimental: inspecciones no-destructivas para la detección de defectos de fabricación, ensayos de impacto de caída libre, inspecciones después de impacto para evaluar la resistencia al daño, y finalmente, compresión después de impacto (CAI) para evaluar la resistencia residual. Los ensayos CAI son los más adecuados para evaluar la

tolerancia al daño de estructuras impactadas a bajas velocidades, dado que el principal mecanismo de daño es la delaminación, la cual puede reducir significativamente la resistencia a compresión de la estructura.

El presente trabajo se completa con simulaciones numéricas de modelos de elementos finitos de los ensayos de impacto y CAI. Estas simulaciones se realizan mediante el uso de modelos constitutivos formulados en el marco de la Mecánica del Daño Continuo. Específicamente, se usa un modelo constitutivo interlaminar para describir la delaminación, y un modelo constitutivo intralaminar para describir los mecanismos de agrietamiento de la matriz y la rotura de fibras. El objetivo de estas simulaciones es doble: por una parte, validar la adecuación de las simulaciones numéricas mediante la comparación con los datos experimentales, y por otra parte, ofrecer más información para analizar los resultados experimentales y así comprender el efecto del grosor de lámina.

## 2. PREDICCIÓN ANALÍTICA Y DEFINICIÓN DE ENSAYOS

Para determinar la fuerza máxima elástica de una configuración de impacto, se usa el diagrama de caracterización propuesto por Yigit y Christoforou (2007). El diagrama predice la máxima fuerza elástica y la naturaleza de la respuesta a impacto mediante el cálculo de dos parámetros adimensionales  $\lambda$  (rigidez relativa) y  $\xi_w$  (movilidad relativa), definidos por:

$$\lambda = \frac{k_{bs}}{k_\alpha} \quad \xi_w = \frac{1}{16} \sqrt{\frac{k_\alpha M_i}{I_1 D^*}} \quad (1)$$

donde  $k_{bs}$  es la suma de la rigidez a flexión y a cortante del panel,  $k_\alpha$  es la rigidez de la ley de contacto lineal que relaciona la fuerza de impacto con la penetración del proyectil en el panel,  $M_i$  es la masa del proyectil,  $I_1$  es la masa del panel por unidad de superficie y  $D^*$  se denomina rigidez efectiva a flexión del panel (ver Yigit y Christoforou (2007)). Se pueden identificar cuatro regiones en el diagrama que identifican cuatro comportamientos diferentes (cuasi-estático, panel infinito en el plano, comportamiento de panel rígido o *half-space*, y comportamiento de transición entre cuasi-estático y panel infinito), todos ellos relacionados con impactos de caída libre de un peso.

El criterio umbral considerado para determinar la iniciación de la delaminación es el desarrollado por Davies y Robinson (1992). El modelo se basa en la Mecánica de la Fractura Lineal Elástica y asume el crecimiento de una única delaminación circular localizada en la mitad del grosor del laminado bajo condiciones de fractura en modo puro II. Sabiendo que  $G_{IIc}$  es la tenacidad para la fractura en modo puro II, el umbral se define:

$$F_d = \pi \sqrt{\frac{32 D^* G_{IIc}}{3}} \quad (2)$$

La norma ASTM D7136/D7136M-05 para medir la resistencia al daño de un panel sometido a un evento de impacto de caída libre de una masa, se ha tomado como referencia para fijar algunas de las variables. La norma define paneles con dimensiones en el plano de 150 mm x 100 mm, los cuales se fijan en un marco plano y rígido con



una apertura rectangular de 125 mm x 75 mm. La base dispone de cuatro pinzas que fijan el panel durante el impacto. Las condiciones de contorno se suelen aproximar a las de simplemente apoyado.

Las secuencias de apilamiento propuestas para analizar el efecto del grosor de lámina son:  $[(45/0/-45/90)_4]_S$ ,  $[(45_2/0_2/-45_2/90_2)_2]_S$  y  $[45_4/0_4/45_4/90_4]_S$  (en adelante, se identifican respectivamente como L1, L2 y L4). Todos los laminados tienen el mismo grosor  $h$  porque tienen el mismo número de láminas (32 láminas). Sin embargo, el grosor de lámina  $h_p$ , es decir, grupo de láminas con la misma orientación, es diferente (L1:  $h_p = h_{pp}$ , L2:  $h_p = 2h_{pp}$  y L4:  $h_p = 4h_{pp}$ , donde  $h_{pp}$  es el grosor de una lámina de pre-impregnado), de manera que se obtienen diferentes números de interfases  $n$  para la delaminación (L1:  $n = 30$ , L2:  $n = 14$  y L4:  $n = 6$ ). Los paneles se han fabricado con cinta unidireccional Hexply AS4/8552 carbono-epoxi. Se han considerado tres energías de impacto  $E_i$ : 19.3 J, 28.6 J y 38.6 J. La masa del proyectil se mantiene constante a 5 kg para todas las energías. Dado que la repetibilidad de los ensayos de impacto es buena, para algunos casos se usa una muestra de menos de tres probetas: Lx-S1 y Lx-S2 para 19.3 J, Lx-S3 para 28.6 J, y Lx-S4 a Lx-S6 para 38.6 J (siendo  $x$ : 1, 2 y 4). Usando las propiedades del material, los parámetros de caracterización de impacto resultan:  $\lambda = 1.62$  y  $\zeta_w = 4.48$  para L1,  $\lambda = 1.60$  y  $\zeta_w = 4.50$  para L2, y  $\lambda = 1.55$  y  $\zeta_w = 4.58$  para L4. Los parámetros son prácticamente iguales para todos los laminados porque tienen una rigidez similar, así la repuesta elástica de todos los laminados para cada energía se espera similar. Introduciendo los parámetros  $\lambda$  y  $\zeta_w$  en el diagrama, el comportamiento resultante es cuasi-estático y las máximas fuerzas de impacto para cada energía resultan:  $F_{max} = 14.0$  kN para  $E_i = 19.3$  J,  $F_{max} = 17.1$  kN para  $E_i = 28.6$  J y  $F_{max} = 19.8$  kN para  $E_i = 38.6$  J.

Por otra parte, los valores del umbral de delaminación (ecuación (2)), resultan: 8.53 kN para L1, 8.49 kN para L2 y 8.34 kN para L4. Los umbrales son constantes para todas las energías. Como se puede observar, las fuerzas máximas elásticas son superiores a los umbrales, de manera que se asegura la iniciación de la delaminación.

### 3. RESULTADOS EXPERIMENTALES

La Figura 1 muestra las evoluciones de la fuerza de impacto para los laminados (a) L1 y (b) L4. Se puede observar que el umbral  $F_d$ , obtenido experimentalmente, a partir del cual se produce una primera pérdida significativa de rigidez, permanece constante para cada laminado independientemente de la energía de impacto. Por lo tanto,  $F_d$  es independiente de la energía de impacto. Por otra parte, la determinación de  $F_d$  para L1 es fácil, mientras que para L4 es más difícil. Las evoluciones de L4 no presentan las largas oscilaciones que aparecen en L1. Este hecho indica que se esperan cambios en la rigidez durante el impacto más progresivos y suaves para laminados con láminas gruesas que para laminados con láminas finas.

A pesar de que los laminados seleccionados tienen el mismo grosor, las evoluciones de las fuerzas de impacto son significativamente diferentes a partir del punto donde se inicia el daño, tal y como se puede observar en la Figura 2 para (a) 19.3 J y (b) 38.6 J. La parte elástica es común para todos los laminados, pero los valores  $F_d$  son diferentes, y a partir de  $F_d$  las evoluciones se separan y siguen caminos distintos. Se puede

observar que las predicciones (ecuación (2)) se alejan de los valores experimentales conforme se incrementa el grosor de lámina, debido a que esta variable no se considera en el desarrollo del umbral. Por otra parte, en la Figura 2 se demuestra que la respuesta a impacto se alarga cuando se incrementa el grosor de lámina. Es decir, las delaminaciones son más grandes para laminados L4 que en los otros laminados, porque para L4 hay menos interfaces para delaminar.

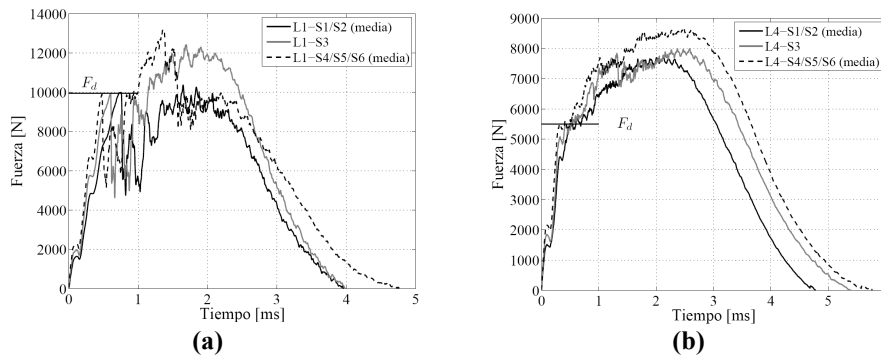


Fig. 1. Evoluciones de la fuerza de impacto de (a) L1 y (b) L4.

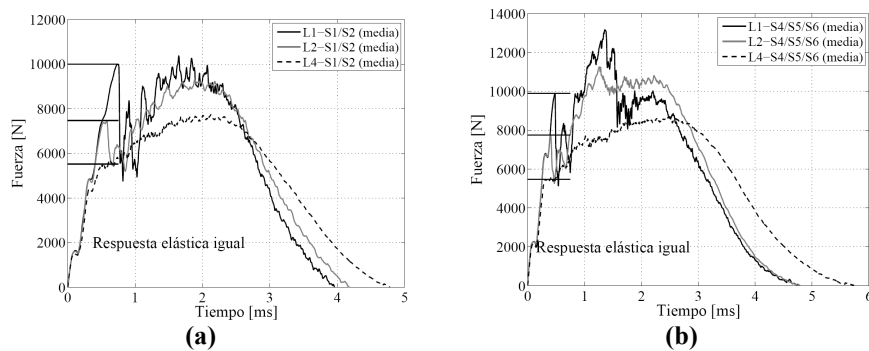


Fig. 2. Evoluciones de la fuerza de impacto para (a) 19.3J y (b) 38.6J.

En la Figura 3 hay una muestra de inspecciones C-scan para cada laminado y para cada energía de impacto. Se puede observar que incrementando la velocidad de impacto, el área proyectada de delaminaciones incrementa para todos los laminados. También, reduciendo el número de interfaces disponibles para delaminación, el área resultante proyectada incrementa. Este resultado corrobora con las evoluciones de las fuerzas de impacto, donde las respuestas de L4 son más lentas porque la rigidez a flexión es inferior (debido a las grandes delaminaciones creadas).

Finalmente, la media de las cargas residuales a compresión para cada tipo de laminado son (de acuerdo con la norma ASTM D7137/D7137M-05):  $F_{L1} = 133$  kN,  $F_{L2} = 134$  kN y  $F_{L4} = 105$  kN para 19.3 J;  $F_{L1} = 103$  kN,  $F_{L2} = 100$  kN y  $F_{L4} = 103$  kN para 28.6 J; y  $F_{L1} = 96$  kN,  $F_{L2} = 90$  kN y  $F_{L4} = 98$  kN para 38.6 J. Se observa que incrementando la energía de impacto, la resistencia a compresión se reduce para todos los laminados ensayados. Se observa también que la carga a compresión no se reduce al incrementar el

grosor de lámina porque todos los laminados muestran valores similares de carga para cada energía de impacto. Este resultado se debe a que la carga de compresión depende de la combinación entre el número de planos para delaminación, el tamaño de las delaminaciones y su ubicación a través del grosor del laminado.

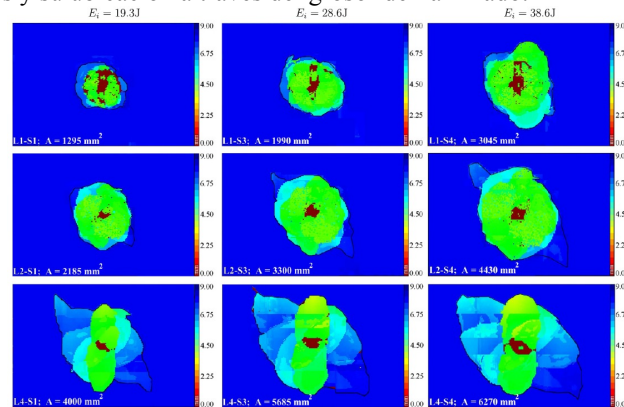


Fig. 3. Muestra de inspecciones C-scan para cada laminado y energía.

#### 4. MODELOS NUMÉRICOS Y COMPARACIÓN CON EXPERIMENTOS

Para las simulaciones en elementos finitos, el panel se ha modelado de manera que cada grupo de láminas se representa por un único elemento finito a través del grosor y también para las interfaces con láminas adyacentes de diferente orientación. Todas las capas del panel (incluyendo las láminas y las capas cohesivas) se modelan mediante elementos 3D continuos sólidos. El modelo requiere la formulación e implementación de dos modelos constitutivos: modelo interlaminar para describir el mecanismo de daño por delaminación y modelo intralaminar para describir el daño por agrietamiento de la matriz y rotura de fibras (consultar González, E.V. - PhD tesis (2011)). El código de elementos finitos usado es Abaqus/Explicit. Los modelos se han paralelizado en 24 procesadores (2GHz cada uno). El tiempo total ha variado entre 12 y 15 días (ensayo de impacto más ensayo CAI), dependiendo de la secuencia de apilamiento (consultar González, E.V. - PhD tesis (2011)).

En la Figura 4 se puede observar la predicción numérica de la evolución de la fuerza de impacto del laminado L4 para (a) 19.3 J y (b) 38.6 J. Los perfiles de las evoluciones y los tiempos de contacto corroboran los datos experimentales, mientras que la predicción de los umbrales  $F_d$  no es tan satisfactoria. Por otra parte, la Figura 5.a muestra la predicción de la energía absorbida del laminado L4 para 19.3J. Se puede observar que la predicción numérica corrobora los valores experimentales. Los modelos en elementos finitos permiten conocer la energía absorbida de cada proceso de disipación. En la Figura 5.a se ha descrito por separado la energía disipada por delaminación  $E_{Dd}$  y por los mecanismos de daño intralaminar ( $E_{Dm}$ : matriz;  $E_{Df}$ : fibra). Se puede apreciar que el principal mecanismo de daño es la delaminación. La Figura 5.b muestra la predicción numérica de la proyección de la delaminación a través del grosor del laminado para dos tiempos diferentes de contacto:  $t_i = 0.4\text{ms}$  (justo antes de alcanzar  $F_d$ ), y  $t_i = 0.8\text{ms}$  (justo después de alcanzar  $F_d$ ). La variable descrita en la figura corresponde a la variable de daño escalar de los elementos cohesivos. Se ha aplicado un grado de

transparencia para visualizar todas las interfases. Se puede deducir que la primera caída de la fuerza de impacto coincide con el rápido incremento de la delaminación. De acuerdo con las predicciones numéricas, un cierto número de delaminaciones se propagan simultáneamente en  $F_d$ . Por lo tanto, el desarrollo de umbrales de daño analíticos basados en que una única delaminación puede generar la primera caída en la evolución de la fuerza de impacto, no es del todo claro.

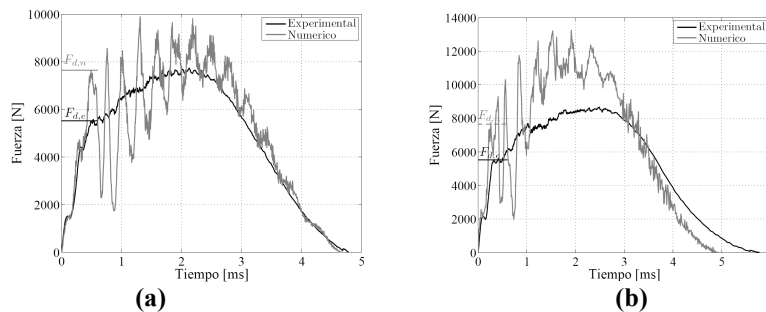


Fig. 4. Evolución de la fuerza de impacto del laminado L4: (a) 19.3 J y (b) 38.6 J.

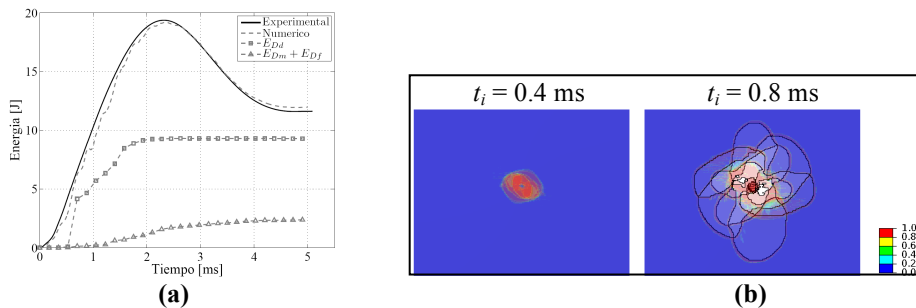


Fig. 5. L4 para 19.3 J: (a) energía absorbida por el panel y (b) área delaminada.

## 5. CONCLUSIONES

En el presente trabajo se ha desarrollado un análisis completo para estudiar el efecto del grosor de lámina en laminados bajo condiciones de impacto de caída libre de una masa.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores quieren agradecer las ayudas proporcionadas por el Gobierno Español (Ministerio de Ciencia e Innovación) mediante los proyectos de investigación con referencia: MAT2009-07918 y DPI2009-08048.

## REFERENCIAS

- DAVIES, G.A.O. Y ROBINSON, P. (1992). Predicting failure by debonding delaminations. *Debonding/delamination of composites*, AGARD-CP-530.
- GONZÁLEZ, E.V. (2011). PhD: *Simulation of interlaminar and intralaminar damage in polymer-based composites for aeronautical applications under impact loading*.
- YIGIT, A.S. Y CHRISTOFOROU, A.P. (2007). Limits of asymptotic solutions in low-velocity impact of composite plates. *Compos Struct*, 81, pp. 568-574.

## **Modelización numérica del impacto a baja velocidad sobre vigas sándwich con núcleo metálico de nido de abeja**

**I. Ivañez , C. Santiuste , S. Sánchez-Sáez**

Departamento de Mecánica de Medios Continuos y Teoría de Estructuras, Universidad Carlos III de Madrid, España.

### **RESUMEN**

En este trabajo se ha estudiado el comportamiento frente a impacto de baja velocidad de vigas sándwich, con pieles de tejido de fibra de carbono en matriz epoxi y núcleo de nido de abeja de aluminio, usando un modelo tridimensional de elementos finitos desarrollado en ABAQUS/Explicit. Con este modelo numérico, que ha sido validado experimentalmente mediante ensayos dinámicos de flexión en tres puntos realizados en una torre de caída de peso, se ha estudiado la influencia de la energía de impacto en la capacidad de absorción de energía de las vigas sándwich y se ha analizado la progresión del daño durante el proceso de impacto.

### **1. INTRODUCCIÓN**

Las estructuras tipo sándwich están formadas por dos pieles de material compuesto entre las que se interpone un núcleo de un material de baja densidad. Esta combinación proporciona a estas estructuras altos valores de rigidez y resistencia a flexión, unidos a un bajo peso. Además poseen una buena tolerancia al daño y una gran capacidad de absorción de energía, asociada a la deformación plástica que sufre el núcleo. Existen varios tipos de materiales para las pieles y el núcleo, así como numerosas combinaciones de ambos. Debido a sus excelentes propiedades específicas, una de las configuraciones más empleada en la industria aeroespacial, es la formada por pieles de laminados de fibra de carbono y núcleo metálico de nido de abeja.

A pesar de las ventajas que ofrecen estas estructuras, las pieles de tipo laminado muestran cierta vulnerabilidad ante impactos de baja velocidad. Estas solicitaciones pueden producir daño apenas visible sobre las pieles de material compuesto y, sin embargo, reducir las propiedades mecánicas de la estructura, por lo que resulta importante conocer su respuesta ante este tipo de situaciones (Hazizan y Cantwell, 2003). Muchos de los estudios del comportamiento frente a impacto de estructuras sándwich se centran sobre elementos tipo placa (Meo et al., 2005, Foo et al., 2008), siendo menor el número de estudios sobre elementos tipo viga. Algunos autores han empleado modelos simplificados para analizar la respuesta de vigas sándwich frente a este tipo de impactos, evaluando variables globales como la fuerza o el desplazamiento (Hazizan y Cantwell, 2003; Qiao y Yang, 2007) pero sin profundizar en el proceso de fallo ni en los modos de daño de pieles y núcleo. Disponer de modelos numéricos permite profundizar en el conocimiento del proceso de fallo de dichas estructuras, extrayendo información que no puede ser obtenida experimentalmente. Además, estos

modelos son una herramienta que puede ser de gran utilidad para el análisis y diseño de diferentes componentes estructurales sin necesidad de realizar amplias campañas de ensayos experimentales.

En este trabajo se utiliza un modelo de elementos finitos, implementado en ABAQUS/Explicit, para profundizar en el proceso de fallo de una viga sándwich sometida a cargas impulsivas de baja velocidad. El modelo ha sido validado mediante ensayos experimentales sobre vigas sándwich con núcleo de nido de abeja de aluminio y pieles de carbono/epoxi representativas de las utilizadas en la industria aeroespacial.

## 2. ENSAYOS EXPERIMENTALES

Se realizaron ensayos de flexión dinámica en tres puntos utilizando una torre de caída de peso instrumentada, CEAST Fractovist 6785, que permitió registrar la fuerza ejercida por el percutor sobre la probeta durante el impacto. Los ensayos se grabaron mediante una cámara de alta velocidad PHOTRON ULTIMA, registrando todo el proceso de impacto y permitiendo calcular la velocidad de impacto del percutor sobre las probetas. A partir de este dato y del registro fuerza-tiempo, mediante sucesivas integraciones, se obtuvieron la variación del desplazamiento y de la energía con el tiempo para cada ensayo.

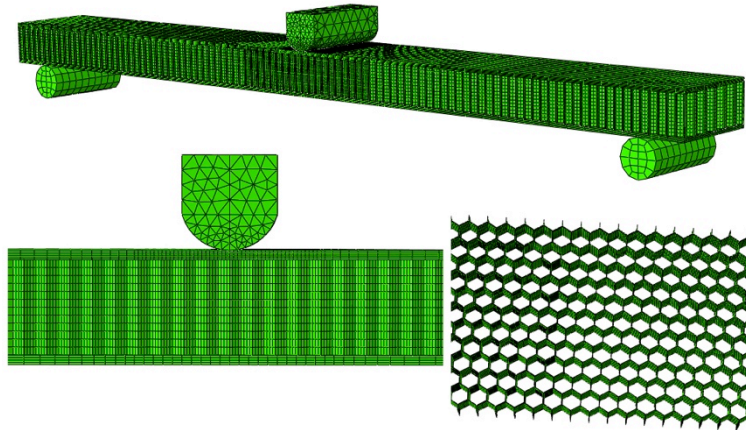
Las vigas sándwich utilizadas están formadas por dos pieles de laminado de tejido de fibra de carbono en matriz epoxi (2 mm de espesor) y un núcleo de nido de abeja de aluminio (20 mm de espesor). Se ensayaron un total de 22 vigas sándwich, de 50 mm de anchura y 480 mm de longitud, con una distancia entre apoyos de 450 mm y energías de impacto entre 10 y 35 J.

## 3. MODELO NUMÉRICO

Para analizar el comportamiento frente a impacto de baja velocidad de las vigas sándwich, se han realizado simulaciones numéricas en ABAQUS/Explicit, implementando un modelo tridimensional de los ensayos a flexión dinámica realizados en la torre de caída. Este modelo numérico consta de varios sólidos: la viga sándwich, el percutor y dos apoyos cilíndricos (Figura 1).

Para la representación de la viga sándwich se han modelizado las pieles y el núcleo de nido de abeja de forma separada, uniéndolos posteriormente mediante interacciones (tipo TIE). Se ha respetado la geometría teniendo en cuenta las dimensiones reales de las vigas y la geometría de las celdas hexagonales del núcleo de nido de abeja.

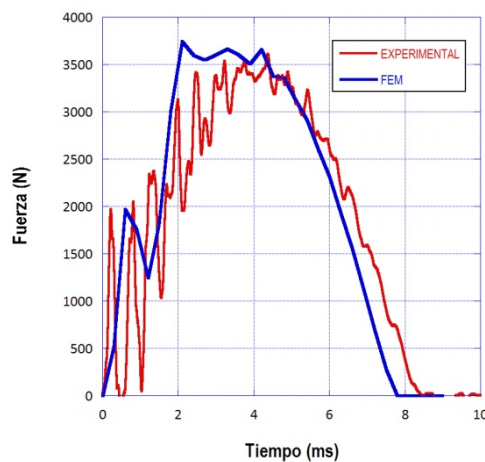
El modelo de la viga sándwich presenta dos regiones bien diferenciadas: pieles y núcleo. El comportamiento de las pieles de material compuesto ha sido definido a través de una subrutina de usuario VUMAT, basada en el criterio de rotura de Hou (2000) y un criterio de degradación de propiedades mecánicas (López-Puente et al., 2003). En el caso del nido de abeja de aluminio, su comportamiento mecánico fue definido a través de un modelo elastoplástico. El percutor y los apoyos se modelizaron como elástico lineales ( $E=210$  GPa y  $\nu=0$ .) puesto que no se observaron deformaciones plásticas tras los ensayos.



**Fig. 1. Representación del modelo numérico.**

Se definieron contactos entre la piel superior e inferior y el núcleo, así como entre los apoyos cilíndricos y la piel inferior de la viga. Asimismo, dado que la piel superior suele resultar dañada por el impacto, se definió un contacto entre el percutor y una región de nodos que incluye todo el espesor de la piel superior. La malla del conjunto consta de 125402 elementos: 2626 elementos tetraédricos lineales de 4 nodos para el percutor (C3D4 en ABAQUS), 16510 elementos paralelepípedos de 8 nodos de integración reducida para ambas pieles (C3D8R en ABAQUS) y 105672 elementos cuadriláteros tipo membrana de integración reducida para el núcleo (S4R en ABAQUS). Se ha seleccionado esta densidad de malla buscando el equilibrio entre coste computacional y precisión en los resultados, densificando la malla en las zonas con mayor concentración de tensiones.

### 3.1 Validación del modelo numérico



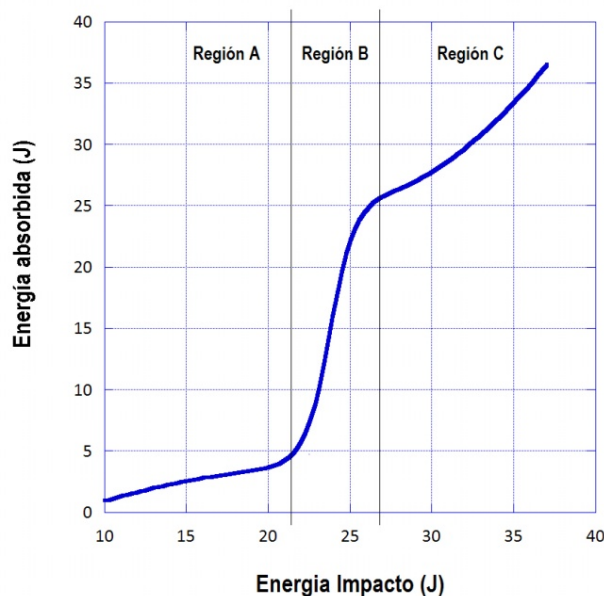
**Fig. 2. Comparación del registro fuerza-tiempo numérico y experimental (Energía de impacto de 15 J).**

La validación del modelo numérico se ha llevado a cabo mediante la comparación de los resultados obtenidos de fuerza, desplazamiento y energía, con los obtenidos experimentalmente. Se ha observado que existe una buena correlación entre los resultados numéricos y experimentales (Figura 2).

#### 4. RESULTADOS

Una vez validado el modelo numérico, se ha realizado un estudio de la capacidad de absorción de energía de las vigas sándwich en función de la energía de impacto. La realización de este estudio experimentalmente supondría una gran inversión, tanto en términos económicos como en tiempo, por la necesidad de realizar una gran cantidad de ensayos para cada energía de impacto debido a la dispersión de resultados.

En la Figura 3 se ha representado la curva obtenida numéricamente de energía absorbida en función de la energía de impacto. Se pueden detectar tres regiones diferentes: en la zona A, que corresponde a energías de impacto por debajo de 20 J, la energía absorbida por la probeta es mucho menor que la energía de impacto, lo que implica que su comportamiento es prácticamente elástico y devuelve casi toda la energía recibida durante el impacto. En la zona C, correspondiente a energías de impacto superiores a 25 J, la probeta es capaz de absorber casi toda la energía recibida durante el impacto. Finalmente, la zona B, en la que la energía de impacto se encuentra entre 20 y 25 J, corresponde a una zona de transición entre ambos comportamientos.

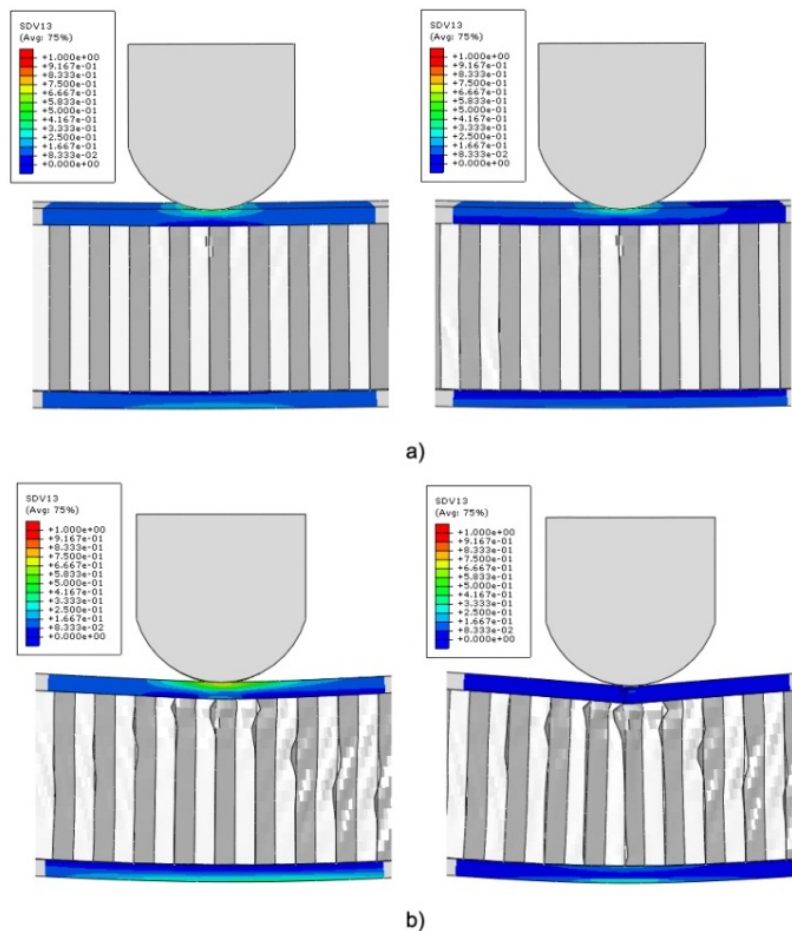


**Fig. 3. Energía absorbida frente a energía de impacto (resultados numéricos).**

Para entender mejor esta diferencia de comportamiento a diferentes energías de impacto, se han analizado los diferentes modos de fallo tanto de las pieles de fibra de carbono como del núcleo de nido de abeja de aluminio utilizando el modelo numérico.



Analizando los diferentes modos de fallo presentes en las pieles de fibra de carbono se ha determinado que el modo principal de fallo se debe a la rotura de las fibras. En la Figura 4a se muestra el mapa del criterio de rotura de las fibras para una energía de impacto de 15 J, mientras que la Figura 4b representa un impacto de 35 J. Se puede observar una gran diferencia de comportamiento entre estas energías de impacto. Cuando la energía de impacto está en la zona A, que es el caso de 15 J, el núcleo de nido de abeja de aluminio apenas se deforma y el criterio de rotura de fibras se mantiene siempre por debajo de 0.6 muy lejos de la rotura; por este motivo la energía absorbida por la probeta es muy pequeña. Cuando la energía de impacto está en la zona C, por ejemplo a 35 J, al principio del impacto se observa una deformación mucho mayor en el núcleo; esto produce una mayor flexión en la piel superior y, como consecuencia, su rotura. Cuando la piel superior se rompe, absorbe una gran cantidad de energía incluso cuando el daño está muy localizado como se puede apreciar en la Figura 4b.



**Fig. 4. Daño en las pieles (criterio de rotura de fibras) a 3.2 ms y a 4.8 ms: a) Energía de impacto 15 J, b) Energía de impacto de 35 J.**

## 5. CONCLUSIONES

Se ha realizado un modelo numérico en ABAQUS/Explicit que permite predecir el comportamiento frente a impactos de baja velocidad de vigas sándwich compuestas por pieles de fibra de carbono y núcleo de nido de abeja de aluminio. El modelo ha sido validado experimentalmente mediante la realización de ensayos en torre de caída de peso. Los resultados numéricos se ajustan satisfactoriamente a los experimentales en términos de fuerza de contacto, desplazamiento máximo y energía absorbida.

Se ha utilizado el modelo numérico para analizar los diferentes mecanismos de absorción de energía en función de la energía de impacto. Para energías de impacto bajas se ha observado que la energía absorbida por la probeta es muy pequeña y que el comportamiento es prácticamente elástico. El núcleo de nido de abeja de aluminio sufre pequeñas deformaciones y las pieles de fibra de carbono no llegan a romperse. En cambio, cuando la energía de impacto supera un cierto umbral, las deformaciones en el núcleo son considerables y la piel superior falla por rotura de fibras. En este caso la probeta absorbe prácticamente toda la energía del impacto.

Los resultados obtenidos indican que las estructuras tipo sándwich pueden utilizarse como elementos absorbedores de energía puesto que para cargas pequeñas se comportan elásticamente, sin sufrir daño y manteniendo su integridad estructural, mientras que cuando la carga es grande son capaces de absorber gran cantidad de energía mediante diferentes mecanismos de daño.

## AGRADECIMIENTOS

Se agradece a la Dirección General de Investigación y Gestión del Plan Nacional de I+D+i del Ministerio de Ciencia e Innovación el apoyo prestado para la realización de este trabajo a través del proyecto TRA2007-66555.

## REFERENCIAS

- FOO, C.C.; CHAI, G.B. Y SEAH, L.K. (2008). A model to predict low-velocity impact response and damage in sandwich composites. *Compos Sci Tech.*, 68, pp. 1348-1356.
- HAZIZAN, M.A. Y CANTWELL, W. J. (2003). The low velocity impact response of an aluminium honeycomb sandwich structure. *Compos Part B-Eng.*, 34, pp. 679-687.
- HOU, J.P.; PETRINIC, N.; RUIZ, C. Y HALLET S.R. (2000). Prediction of impact damage in composite plates. *Compos Sci Tech.*, 60, pp. 445-450.
- LOPEZ-PUENTE, J.; ZAERA, R. Y NAVARRO, C (2003). High energy impact on woven laminates. *J Phys IV*, 110, pp. 639-644.
- MEO, M.; VIGNJEVIC, R. Y MARENGO, G. (2005). The response of honeycomb sandwich panels under low-velocity impact loading. *Int J Mech Sci.*, 47, pp. 1301-1325.
- QIAO, P. Y YANG, M. (2007). Impact analysis of fiber reinforced polymer honeycomb composite sandwich beams. *Compos Part B-Eng.*, 38, pp. 739-750.

## **Damage inspection in 3D orthogonal woven composites and plain weave fabrics subjected to both static and impact loads. Testing and simulation.**

**R. Muñoz, R. Seltzer, F. Sket, C. González,  
J. Llorca**

Instituto IMDEA Materiales, Madrid, España.

### **ABSTRACT**

Unidirectional fibre reinforced composites show high in-plane mechanical properties, but poor out-of-plane behaviour, which is an important drawback for impact applications. To improve fracture toughness and reduce delamination between plies, 2D or 3D fabric reinforcements can be used instead. However, mechanical response and failure mechanisms of such materials are not yet well-understood. Previous studies are limited to few load cases and the influence of effects like stiffness reduction due to abrasion during the manufacturing process, stress concentration at z-crowns (Lomov, et al. 2009) or the effect of waviness on strength and stiffness remain unknown.

This study provides a step further in the characterisation process of two different architectures of reinforcements. The mechanical response and damage mechanisms of a S2-glass epoxy plain weave and non-crimp 3D orthogonal S2-glass vinylester-epoxy materials were tested under both impact and quasi-static loads. Tests included Double Cantilever Beam, ILSS, out-of-plane compression, in-plane compression, tension and dropweight tests for a range of energies between 94J and 316J. In addition, a 3D-Carbon was tested against impact. Both 3D materials were inspected via x-ray ct technique, showing matrix cracking within weft and warp yarns, yarns "debonding" and cracks at or near to z-crowns due to stress concentrations.

In addition, a set of finite element models aimed to replicate the aforementioned drop-weight tests were automatically generated in Abaqus Explicit via python scripting. Models are described as follows: plies are meshed with solid elements, whereas Z-yarns are assumed to behave as truss elements. Both meshes are superposed via Binary Modeling technique (Yang and Cox, 2010).

The main advantage of this technique is that nodes from effective medium mesh (plies) are not necessarily coincident with those from 1D elements, which makes the meshing an easy straightforward process. Each layer is modeled as a linear orthotropic and elastic up to the onset of the intralaminar damage by matrix or fiber failure. A continuum damage model based on the LarcO4 failure criteria (Maimí et al. 2007) where the components of the stress tensor follow a softening law dominated by the material fracture energy has been used. This model is implemented as a user subroutine VUMAT in Abaqus Explicit. Cohesive elements are inserted at all interfaces between

each composite ply accounting for interface damage and failure. A brittle behaviour is assigned to z-yarns. Material properties obtained during experimental tests were assigned to the finite element models described above. X-ray CT inspections showed different damage patterns between 2D and 3D reinforcements. Simulations also revealed some differences between the fracture toughness of both architectures and load-displacement curves were in agreement with experimental tests.

#### REFERENCES

- LOMOV, STEPAN V.; BOGDANOVICH, ALEXANDER E.; IVANOV, DMITRY S.; MUNGALOV, DMITRI; KARAHAN, MEHMET and VERPOEST, IGNAAS (2009) *A comparative study of tensile properties of non-crimp 3D orthogonal weave and multi-layer plain weave E-glass composites. Part I: Materials, methods and principal results. Composites Part A*. Applied Science and Manufacturing, vol. 40, p. 8.
- MAIMÍ, P.; CAMANHO, P.P.; MAYUGO, J.A. and DÁVILA, C.G. (2007) *A continuum damage model for composite laminates. Part I: Constitutive model*. Mechanics of Materials, 39 (10), pp. 897-908.
- YANG, Q.D. and COX, BRIAN (2010) *Predicting failure in textile composites using the Binary Model with gauge averaging*. Engineering Fracture Mechanics, 77, pp. 3174-3189.

## **Study of the heating of pre-preg layers subjected to ultrasonic vibrations**

**J. Justo, E. Graciani, F. París**

Grupo de Elasticidad y Resistencia de Materiales, Universidad de Sevilla, España.

**F. Chinesta**

UMR CNRS - ECN - Université de Nantes, Francia.

### **ABSTRACT**

Recent advances in out-of-autoclave manufacturing processes for composite materials require the compaction of the layers just after placing them. Ultrasonic compactors are a good solution for this task. The compaction will depend on the frequency and amplitude of the ultrasonic vibration, which produces a viscous heating in the resin to let the air bubbles escape. The study of how this heat is produced is fundamental to know and optimize the compaction process. In this paper the formulation and implementation of a semi-analytical model of the viscous heating during the compaction of composite layers is presented.

### **1. INTRODUCTION**

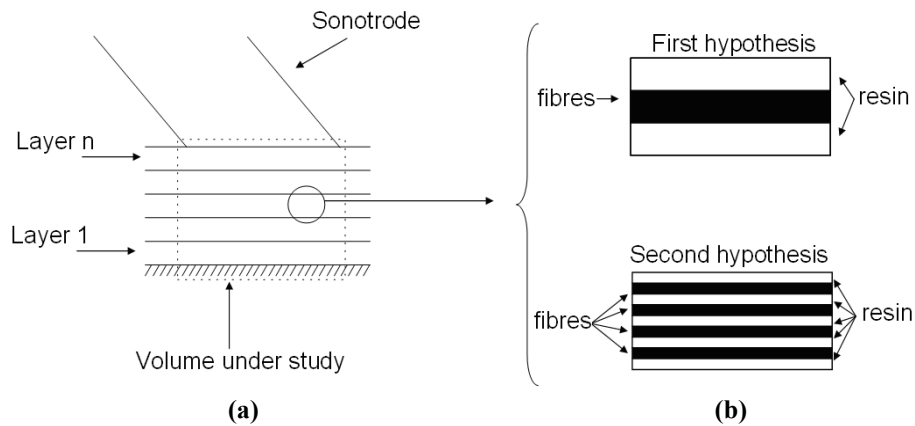
A huge effort is made nowadays on reducing the process time for the manufacturing of large composite materials parts. To this end, one of the options is to develop out-of-autoclave curing techniques like microwaves, radiofrequency or electron beam. Nevertheless, the function of the autoclave is double: compaction of the plies and curing. This is the reason why these out-of-autoclave processes need a compaction stage before the curing of the resin.

Ultrasonic debulking is an interesting field of study for these new manufacturing techniques of composite components. In the present work the heat generation and distribution in carbon fibre/epoxy composite pre-pregs excited with ultrasonic vibrations is analysed. The study is focused in the determination of the temperature raised within the laminate during the compaction process. This knowledge would help to optimize the compaction process.

The manufacturing process considered is the following: an ATL machine places the pre-preg tape and a sonotrode applies the ultrasonic vibration, see Figure 1(a). The vibration heats the resin which becomes more fluid allowing the air to escape.

A semi-analytical analysis has been carried out, in which only the area of the laminate placed under the sonotrode has been considered (the sonotrode is a titanium part of the ultrasonic compactor that contacts the laminate and transmits the ultrasonic vibration to

it). The simultaneous debulking of a set of  $n$  uncured layers is considered. Note that a 2D model has been assumed.



**Fig. 1. (a) Scheme of the process. (b) Hypotheses applied**

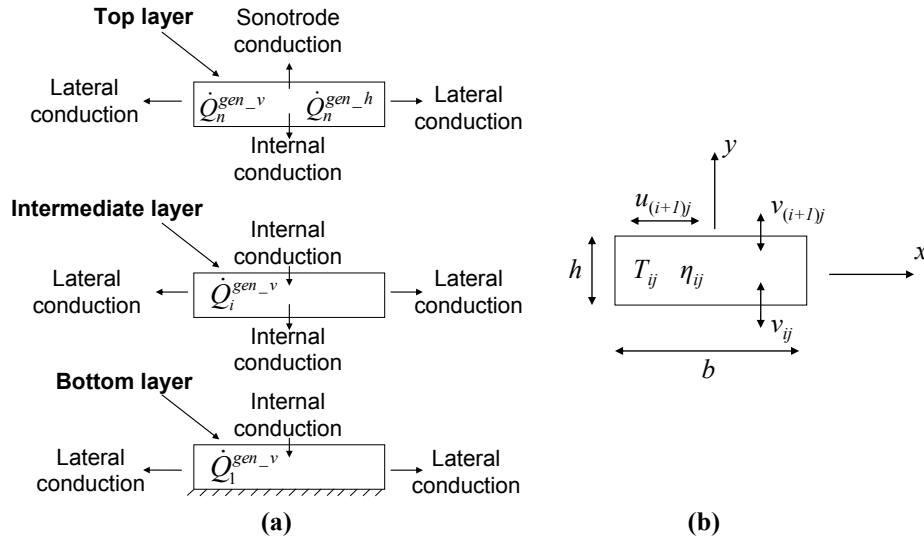
In the model under study it is initially assumed that the fibres and the resin inside each pre-preg layer are not mixed (this hypothesis is close to the reality taking into account that, at the compaction time, the pre-preg is wet and the mixing between fibres and resin has not taken place yet). However, the formulation has also been applied to model a situation in which the fibres are uniformly distributed inside the pre-preg layer. Both situations are depicted in Figure 1(b).

For studying the evolution of the temperature, the model includes: the heat generated by the internal viscosity of the resin due to the ultrasonic vibration (Justo *et al.* 2010), the distribution of this heat generated inside the laminate (in the area under study) due to the conduction between layers (Justo *et al.* 2009) and the heat lost by conduction to the sonotrode through the top layer and by conduction to the laminate areas adjacent to the one studied (Justo *et al.* 2009)

## 2. GOVERNING EQUATIONS

As mentioned, from a thermal point of view, the problem entails the heat generation due to internal viscosity of the resin, the conduction between composite plies (and inside them) and the conduction between the top pre-preg ply and the sonotrode. The conduction between bottom ply and the table where it is placed has been neglected, since a peel ply is employed (Justo *et al.* 2009). A scheme of the thermal transfers is shown on Figure 2.

Due to the high non-linearity of the time dependency of the problem, an incremental algorithm has been employed for the solution, with variable time steps. On each step a linear variation of the temperature with time has been assumed.



**Fig. 2. (a) Scheme of the heat transfers. (b) Dimensions of a typical layer and unknowns associated to the layer**

The heat generation equations due to the viscosity of the resin under the ultrasonic vibration have been obtained from Justo *et al.* 2010:

$$\dot{Q}_{ij}^{gen-h} = 0 \quad i \neq n; \quad \dot{Q}_{nj}^{gen-h} = \eta_{nj} \left( \frac{u_{(n+1)j}}{h} \right)^2 b \cdot h \cdot a \quad i = n \quad (1)$$

$$\dot{Q}_{ij}^{gen-v} = \eta_{ij} \frac{b^3 a}{h_r^3} (v_{(i+1)j} - v_{ij})^2 \quad (2)$$

where subscript  $j$  refers to the time step, subscript  $i = 1, \dots, n$  refers to the layer considered,  $\dot{Q}_{nj}^{gen-h}$  is the heat generated due to the horizontal movement of the sonotrode in the top layer  $n$ ,  $\dot{Q}_{ij}^{gen-v}$  is the heat generated due to the vertical movement of the sonotrode in the layer  $i$ ,  $\eta_{ij}$  is the viscosity of the layer  $i$ ,  $T_{ij}$  is the temperature of the layer  $i$ ,  $u_{(n+1)j}$  is the horizontal velocity of the sonotrode,  $h_r$  is the thickness of the resin layer,  $b$  is the width of the sonotrode,  $a$  is the depth of the sonotrode and  $v_i$  is the vertical velocity of the bottom of layer  $i$ . Since fibres are considered rigid, the vibration velocity of the top of each of the layers is equal to the velocity of the bottom of the upper layer.

Note that equations (1) and (2) are strongly non-linear due to  $\eta_{ij}$  depending on  $T_{ij}$  (equation obtained experimentally):

$$\eta_{ij} = 10^{(17.081 - 0.0435T_{ij})} \quad (3)$$

The vertical velocities of the adjacent layers are related by (Justo *et al.* 2010):

$$v_{ij} = \frac{\eta_{ij}}{\eta_{ij} + \eta_{(i+1)j}} v_{(i+1)j} \quad (4)$$

The 1D Fourier heat transfer equations have been considered to model the heat conduction:

$$\dot{Q}_{nj}^{\text{sup}} = k_{\text{son}} \left( \frac{T_0 - T_{nj}}{l_s} \right) b \cdot a \quad (5)$$

$$\dot{Q}_{ij}^{\text{sup}} = -\dot{Q}_{(i+1)j}^{\text{inf}} = k_f \left( \frac{T_{ij} - T_{(i+1)j}}{h_f} \right) b \cdot a \quad i = 1, \dots, n-1 \quad (6)$$

$$\dot{Q}_{ij}^{\text{lat}} = k_r \left( \frac{T_0 - T_{ij}}{d_c} \right) 2 \cdot h_r \cdot a \quad (7)$$

where  $\dot{Q}_{nj}^{\text{sup}}$  is the heat conduction with the sonotrode,  $\dot{Q}_{ij}^{\text{sup}} = -\dot{Q}_{(i+1)j}^{\text{inf}}$  are the vertical heat conduction through the fibres,  $\dot{Q}_{ij}^{\text{lat}}$  is the lateral heat conduction through the resin,  $k_{\text{son}}$  is the conductivity of the sonotrode,  $k_f$  is the conductivity of the fibre,  $k_r$  is the conductivity of the resin,  $l_s$  is the length of the sonotrode,  $h_f$  is the thickness of the fibre,  $d_c$  is the distance to the zone in which the laminate remains at room temperature and  $T_0$  is the room temperature.

### 3. SOLUTION ALGORITHM

As mentioned above, an incremental algorithm is needed to solve the problem. This algorithm uses variable time steps and, on each step, a linear variation of the temperature on time has been assumed. The algorithm is shown step by step:

Step 1: Initially, the temperatures of all layers and the velocity of the sonotrode are known.  $T_{i1} = T_0 = 298 K \quad i = 1, \dots, n$

Step 2: Using the temperature of the layers  $T_{ij}$ , the viscosity of each layer is calculated using (3).

Step 3: Using the viscosities  $\eta_{ij}$  and the velocity of the sonotrode, the velocities of the layers are calculated using (4) and:

$$v_{(n+1)j} = d_v \omega \cos(\omega t); v_{0j} = 0; u_{ij} = 0 \quad i \neq (n+1); u_{(n+1)j} = d_h \omega \cos(\omega t) \quad (8)$$

where  $d_v$  is the amplitude of the vertical movement of the sonotrode,  $d_h$  is the amplitude of the horizontal movement of the sonotrode and  $\omega$  is the frequency of the ultrasonic movement of the sonotrode.



Step 4: The heats generated in each layer are calculated with the velocities and viscosities of the layers using (1-2). The conduction heats are also calculated at this step using (5-7).

Step 5: Since heating of the layers may be very fast, the length of the time step is calculated fixing the maximum temperature variation allowed in a layer during one load step  $\Delta T_{\max} = 1K$  as:

$$\Delta t_j = \frac{\Delta T_{\max} \rho_r \cdot C_{Pr}}{\max |\dot{Q}_{ij}|} \quad (9)$$

where  $\rho_r$  is the density of the resin,  $C_{Pr}$  is the specific heat capacity at constant pressure of the resin and  $\dot{Q}_{ij}$  is the total heat balance in each layer:

$$\dot{Q}_{ij} = \dot{Q}_{ij}^{gen-h} + \dot{Q}_{ij}^{gen-v} + \dot{Q}_{ij}^{sup} + \dot{Q}_{ij}^{inf} + \dot{Q}_{ij}^{lat} \quad (10)$$

Another value has been used to limit the time step:

$$\Delta t_j = \frac{1}{10\omega} \quad (10)$$

in order to follow the oscillations of the sonotrode properly once the heating is stable.

Step 6: With the time step and the heats, the temperature increment is calculated using the equation that defines the heat absorbed:

$$\Delta T_{ij} = \left( \frac{\dot{Q}_{ij}}{\rho_r \cdot C_{Pr} \cdot V_i} \right) \Delta t_j \quad (11)$$

where  $V_i = b \cdot h_r \cdot a$  is the volume of the resin layer under study.

Step 7: With the temperature increment, the temperature for the next step is calculated using:

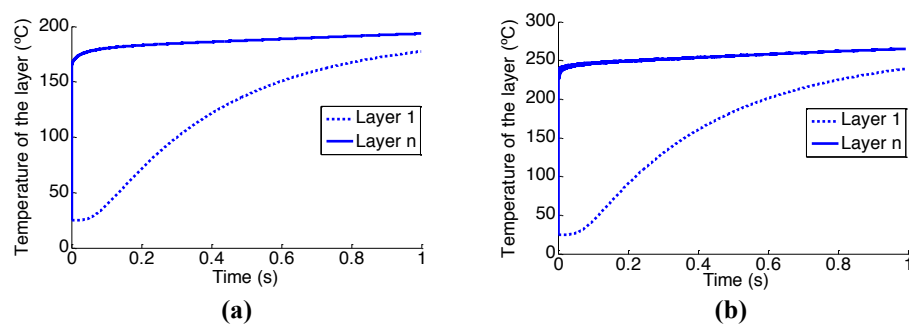
$$T_{i(j+1)} = T_{ij} + \Delta T_{ij} \quad (12)$$

Then, the algorithm returns to Step 2 to continue the solution process. The algorithm stops when the final time is reached.

#### 4. RESULTS

The algorithm has been used for several models of the pre-preg: assuming the resin layers in contact but not mixed with the fibre layers (Figure 1(b) first hypothesis) or assuming the resin layers are mixed with the fibre layers (Figure 1(b) second hypothesis). Figure 3(a) shows the results of the algorithm for 8 plies using 9 resin layers (first hypothesis) and Figure 3(b) shows the results of the algorithm for 8 plies

using 100 resin layers (second hypothesis). The temperature of the layer and the time of the process are shown in the vertical and the horizontal axis respectively. The evolution of the temperature inside resin layer 1 (bottom) and resin layer n (top) are shown. As can be observed, the heating of the top resin layer is very fast and the heating of the bottom resin layer is slower. Note that, when using more resin layers, the thickness of each layer is lower, thus increasing the velocity gradient and so the heat generated is higher.



**Fig. 3. (a) Results for 9 resin layers. (b) Results for 100 resin layers**

## 5. CONCLUDING REMARKS

A model to calculate the heating in a composite laminate due to an ultrasonic vibration has been developed and implemented. This model includes the heat generation due to the viscosity of the resin and the conduction through the bodies involved. The solution can be obtained assuming several cases of the mixture between the resin and the fibres. The model allows studying the relative importance on the heating of several parameters like the generation of heat due to the vertical and horizontal movements, the conduction or the dissipation. The influence of the ultrasonic parameters (frequency and amplitude) can also be studied.

## ACKNOWLEDGEMENTS

The authors would like to thank the EADS Chair of Aeronautical Studies of the University of Seville.

## REFERENCES

- JUSTO, J., CHINESTA, F., GRACIANI, E., PARÍS, F. Y ÁVILA, R. (2010) Modeling of ultrasonic tape lamination *en 14th European Conference on Composite Materials, Budapest, Hungría*.
- JUSTO, J., GRACIANI, E., PARÍS, F. Y ÁVILA, R. (2009) Modeling ultrasonic debulking of tape lamination *en COMATCOMP 09, San Sebastián, España*, pp. 935-938.

## Estudio de los efectos de borde en ensayos de tracción de laminados antisimétricos

**J.M. Romera, M.A. Cantera, I. Adarraga, F. Mujika**

Grupo de Investigación: “Materiales + Tecnologías”,

Departamento de Ingeniería Mecánica,

Escuela Politécnica de San Sebastián (UPV/EHU), España

### RESUMEN

El ensayo de tracción ha sido extensivamente utilizado para la obtención de los parámetros elásticos de los materiales compuestos. Sin embargo, en este ensayo aparecen complicaciones adicionales, como por ejemplo, los esfuerzos que se producen en los extremos de sujeción debido a los efectos de acoplamiento en laminados antisimétricos. En este trabajo, el Método de los Elementos Finitos (MEF) ha sido usado para analizar este ensayo numéricamente. Los resultados se han obtenido a través del programa ABAQUS, que está basado en una formulación de desplazamientos. El uso del MEF permite estudiar problemas con un complejo estado tensional y es sensible a efectos locales, como son los efectos de borde, si se adopta una formulación de elementos adecuada. Los resultados de tensiones numéricas han sido comparados con la Teoría Clásica de Placas Laminadas (TCPL) y una reciente modificación de esta, que presupone  $\sigma_y = 0$  en los bordes: la Teoría de Tiras Laminadas (TTL). Se han analizado configuraciones antisimétricas con diferentes relaciones de aspecto de la probeta y ángulos de orientación de fibra distintos para analizar su influencia.

### 1. INTRODUCCIÓN

Cuando un laminado multidireccional es sometido a un ensayo de tracción, la mayor parte de la probeta sigue el estado tensional definido por la TCPL. Sin embargo, en la zona próxima a los bordes libres, aparece un estado tensional tridimensional más complejo. Este hecho ha sido comprobado experimentalmente a través interferometría por el Método de Moiré por Sala (2000). A este fenómeno se le conoce como efecto de borde y entre otros su efecto más conocido es el incremento de las tensiones interlaminares en las proximidades de los bordes libres.

Tradicionalmente, los estudios realizados sobre el ensayo de tracción en laminados multidireccionales han centrado su atención en la configuración simétrica. Pipes y Pagano (1970) obtuvieron una primera aproximación basándose en la técnica de Diferencias Finitas sobre un laminado de longitud indefinida pero asumiendo una dimensión finita para la anchura. El resultado de su ensayo era la aparición de una singularidad de  $\tau_{xz}$  en la intercara entre capas con distinta orientación en el laminado objeto de su estudio:  $[45, -45]_s$ . Desde entonces han sido muchos los autores que se han esforzado en obtener el campo de tensiones en la zona próxima a los bordes libres a

través de diferentes estrategias. Merecen atención los resultados de Robbins y Reddy (1993) y los de Tahani y Nosier (2003). Ante la imposibilidad de obtener hasta la fecha el campo de tensiones correspondiente a las ecuaciones de la elasticidad 3D, los autores optan por aproximaciones analíticas o numéricas, y dentro de estas últimas especialmente por aproximaciones basadas en el MEF. En el caso de las aproximaciones por el MEF, la dificultad estriba en el elevado coste computacional que provoca el uso de los elementos sólidos, que no conllevan ninguna hipótesis simplificadora y que por lo tanto son los más exactos. Ante esta dificultad (Robbins y Reddy 1993) optan por desarrollar una teoría que permita reducir el coste computacional sin perder precisión en el cálculo tensional del ensayo de tracción de los laminados multidireccionales: La Layerwise Theory (LWT). Al implementar elementos finitos basados en esta aproximación teórica se obtienen modelos menos pesados con una aceptable precisión. Consecuentemente, permiten correr modelos con un mayor número de elementos. Por su parte, Tahani y Nosier (2003), adoptando la aproximación teórica de la LWT, resuelven analíticamente el problema de la tracción del laminado sin necesidad de aproximación por el MEF.

Finalmente, Mujika (2009) desarrolla una teoría que trata de compensar las limitaciones de la TCPL, para la zona próxima a los bordes libres: la TTL. Se trata de una nueva aproximación analítica, con su propia simplificación del campo de desplazamientos y cuyas ecuaciones constitutivas fueron presentadas en el anterior congreso MATCOMP 2009.

El objetivo del presente trabajo consiste en evaluar la precisión de la formulación teórica de la TTL en la proximidad de los bordes libres, comparando sus resultados con los obtenidos al analizar un modelo de Elementos Finitos. El modelo de Elementos Finitos usado en este trabajo ha sido confeccionado para aprovechar al máximo la memoria física del equipo.

## 2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se va a centrar el estudio sobre laminados antisimétricos de doble capa tipo  $[\theta, -\theta]$ . El material constituyente de cada capa es carbono/epoxy AS4/3501-6. En la Tabla 1 se describen sus constantes elásticas expresadas en el sistema de referencia del material:

Propiedades del material	AS4/3501-6
$E_{LL}$ (MPa)	147000
$E_{TT} = E_{SS}$ (MPa)	10300
$G_{LT} = G_{LS}$ (MPa)	7000
$G_{TS}$ (MPa)	3700
$\nu_{LT} = \nu_{LS}$ (MPa)	0.27
$\nu_{TS}$ (MPa)	0.54

**Tabla 1. Propiedades elásticas del material utilizado.**

Las dimensiones del laminado cumplirán diferentes relaciones geométricas en función de si se trata de laminado tipo tira o laminado tipo placa:

En laminados tipo tira  $b = 5h$  y  $a = 10b$ , y en los tipo placa  $b = 25h$  y  $a = 2b$ .

Donde  $2a$  es la longitud del laminado,  $2b$  su anchura y  $h$  el espesor de cada una de las 2 capas que lo constituyen.

Finalmente, la hipótesis de carga para el laminado en todos los análisis ha sido una fuerza normal por unidad de longitud de valor  $N_x = 100$  N/mm.

En la Figura 1 se muestran la geometría del laminado, la carga, el sistema de referencia global, y la línea  $L$ , línea que se ha escogido para representar a través de ella las distribuciones de tensiones en el borde libre.

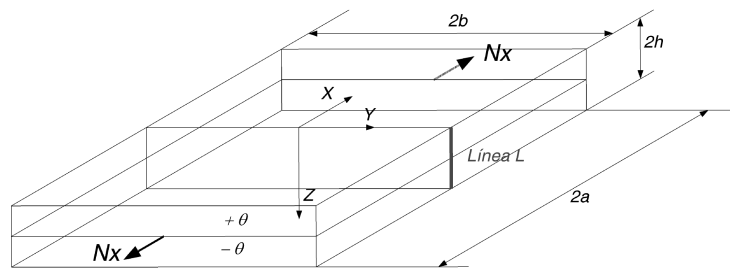


Fig. 1. Geometría del laminado, sistema de referencia global, carga y línea  $L$ .

### 2.1 Laminado antisimétrico [45,-45] con forma de tira

Esta geometría del laminado se ajusta a las condiciones de la TTL, y por tanto cabe esperar una correcta estimación por parte de la misma de las tensiones interlaminares  $\tau_{xz}$ . La Figura 2 muestra los resultados para TTL y para el presente modelo numérico de la distribución de tensiones  $\tau_{xz}$  a través de la línea  $L$ .

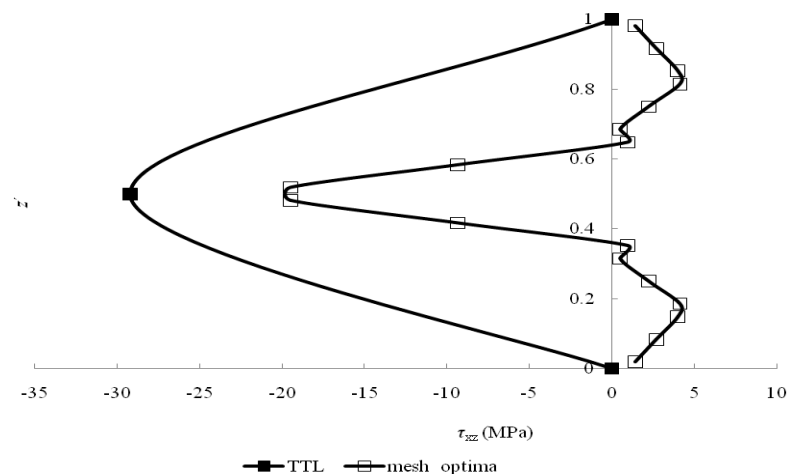


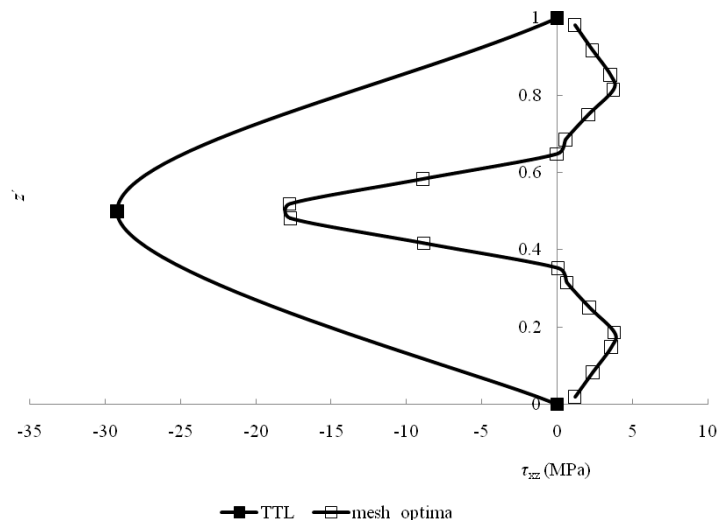
Fig. 2. Distribuciones a través del espesor normalizado ( $z' = z/2h$ ) de la tensión interlaminar en el borde libre para geometría tipo tira.

A la distribución obtenida numéricamente se la ha llamado *mesh\_optima*, puesto que para el diseño numérico definitivo se han probado con diferentes densidades de malla y tipos de elemento e integración numérica de los mismos, con objeto de obtener el modelo numérico más preciso que se pueda analizar. Dicho modelo consta de tres capas numéricas de elementos hexaedros cuadráticos con integración completa, por cada capa real del laminado.

Ambos resultados parten de una tensión nula en las caras superior e inferior del laminado, sin embargo discrepan en el valor numérico de la tensión en la intercara. Es una discrepancia del 30%, pero obtenida en dos puntos ligeramente distintos. El valor obtenido para la TTL está tomado exactamente en la intercara. Sin embargo, el valor obtenido por el presente modelo numérico corresponde al punto de integración de Gauss-Legendre más cercano a la intercara, porque cabe recordar que los modelos de Elementos Finitos sólo obtienen tensiones “exactas” en los puntos de integración. Dichos puntos son los que están representados en la Figura 2.

## 2.2 Laminado antisimétrico [45,-45] con forma de placa

Con objeto de ampliar la validez de la teoría TTL a otras geometrías se ha probado con un laminado tipo placa, es decir con las relaciones geométricas descritas en la anterior sección. Los resultados tanto numérico como para la TTL se muestran a continuación en la Figura 3.



**Fig. 3. Distribuciones a través del espesor normalizado ( $z' = z/2h$ ) de la tensión interlaminar en el borde libre para geometría tipo placa.**

Como se puede comprobar, los resultados numéricos prácticamente no varían, lo cual quiere decir que para este estado de carga la anchura no tiene apenas influencia en la tensión interlaminar. Por supuesto en el caso de la TTL los resultados son exactamente los mismos pues esta teoría no tiene en cuenta la anchura del laminado.

### 2.3 Influencia del ángulo de orientación en laminados $[\theta, -\theta]$

Por último se ha tratado de evaluar la influencia del ángulo de orientación de cada capa a través del modelo numérico para una geometría tipo tira.

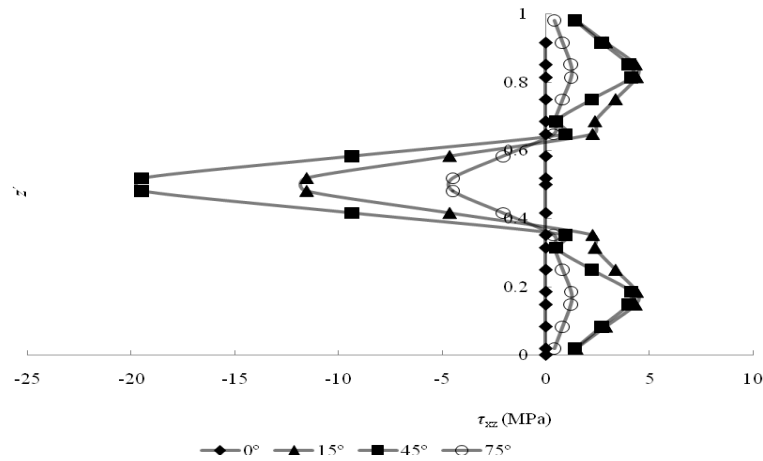


Fig. 4. Distribuciones a través del espesor normalizado ( $z' = z/2h$ ) de la tensión interlaminar en el borde libre para distintos ángulos de orientación.

Como se puede observar en la Figura 4, los efectos de borde se agudizan para ángulos intermedios entre 0 y  $90^\circ$ , algo ya demostrado por Pipes y Pagano.

### 2.4 Limitaciones del modelo numérico

En la Figura 5 se muestran para el modelo numérico y para la TTL las distribuciones de tensiones  $\tau_{xy}$  en el borde libre. Se puede observar que para la zona próxima a la intercara no se alcanzan los resultados esperados, es decir tensión nula en todo el espesor.

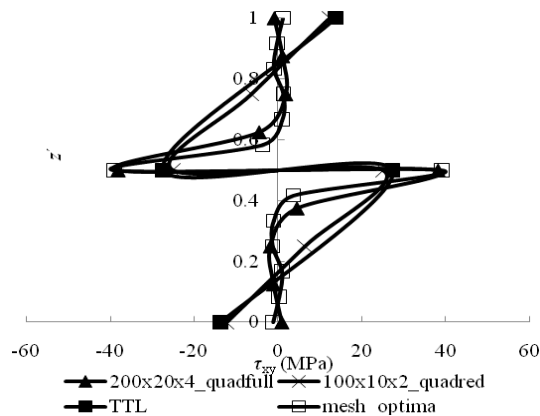


Fig. 5. Distribuciones a través del espesor normalizado ( $z' = z/2h$ ) de la tensión  $\tau_{xy}$  en el borde libre.

En efecto, cabría esperar una distribución de tensiones nula a lo largo de todo el espesor, y sin embargo esto se cumple salvo precisamente en la intercara. En la Figura 5 además de los resultados del modelo, se adjuntan los resultados de modelos numéricos con menor número de elementos (dos y una capa numérica por cada capa real del laminado, respectivamente) y los correspondientes para la TTL. La porción del espesor con componente no nula de tensión decrece según incrementamos el número de elementos. Esto puede ser debido a que no se haya alcanzado la convergencia numérica.

### 3. CONCLUSIONES

Es muy delicado utilizar los modelos numéricos como herramienta de validación de una teoría como la TTL, a menos que tengan una densidad de malla lo suficientemente fina. En efecto, en la parte central del borde libre y en la intercara, los modelos numéricos presentan incongruencias como la no anulación de  $\tau_{xy}$  como se puede observar en la Figura 5. Este hecho se acentúa cuanto menos fina es la malla utilizada.

Sin embargo y en ausencia de soluciones “exactas” de la elasticidad tridimensional, parece razonable aceptar el modelo numérico más complejo que se pueda analizar. Además, estos modelos numéricos, si utilizan elementos sólidos hexaédricos, no están bajo las hipótesis simplificadoras de las aproximaciones analíticas que se han ido desarrollando. Lo cual les aporta una evidente ventaja.

Si se extrapolan los resultados numéricos obtenidos en el presente trabajo desde los puntos de integración hasta la intercara, discreparían en tan sólo un 15%. Además la TTL sobreestima  $\tau_{xz}$  con respecto a los presentes resultados numéricos, por tanto está del lado de la seguridad.

### AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer la financiación del Gobierno Vasco mediante el proyecto de investigación “Nuevos métodos de control de propiedades en laminados multidireccionales de utilización aeronáutica” dentro del programa SAIOTEK.

### REFERENCIAS

- MUJICA, F. (2009). Una nueva aproximación para el análisis de laminados multidireccionales con geometría de tira. *COMATCOMP 09*, pp. 919-922.
- PIPES, R.B. Y PAGANO, N.J. (1970). Interlaminar stresses in Composite Laminates Under Uniform Axial Extension. *Journal of Composite Materials*, 4, pp. 538-548.
- ROBBINS, D.H. Y REDDY, J.N. (1993). Modeling of Thick Composites using a Layerwise Laminate Theory. *International Journal of Numerical Methods in Engineering*, 36, pp. 655-677.
- SALA, G. (2000). Mechanical Characterization of Angle-Ply Composite Laminates by differential Moiré Method: the Influence of Specimens' Length-to-Width ratio. *Meccanica*, 35, pp. 421-432.
- TAHANI M, Y NOSIER A. (2003). Free edge stress analysis of general cross ply composite laminates under extension and thermal loading. *Composite Structures*, 60, pp. 91-103.



## **Mecánica de Daño Discreto para Laminados Compuestos**

**Ever J. Barbero**

Mechanical and Aerospace Engineering, West Virginia University,  
Estados Unidos de América.

### **RESUMEN**

Un modelo constitutivo incorporado en un programa comercial de elementos finitos se propone para predecir la iniciación y evolución de fisuras de matriz y reducción de rigidez en laminados compuestos simétricos sin otra restricción sobre las orientaciones, espesores o materiales del laminado. Las densidades de fisuras en las láminas se usan como variables de estado, con crecimiento impulsado por tensiones mecánicas y térmicas. Los módulos de las láminas y las energías de fractura GIC y GIIC son las únicas propiedades necesarias para predecir tanto la iniciación como el aumento de la densidad de fisuras, sin requerir parámetros ajustables adicionales. Localización de deformaciones, dependencia del tamaño de la malla, ajuste in-situ de las resistencias del material (las cuales no se requieren), y/o tamaño característico se evitan en la formulación propuesta que es analítica y formulada directamente en el espacio tensión-desplazamiento. Valores predichos de iniciación, evolución, y reducción de rigidez comparan muy bien con resultados experimentales. Comparaciones con resultados de otros modelos computacionales serán presentadas durante la postura.



## **Numerical and experimental analysis of the effect of thermal residual stresses on matrix failure under transverse compression**

**E. Correa, F. París, V. Mantič**

Grupo de Elasticidad y Resistencia de Materiales, Escuela Técnica Superior de Ingeniería, Universidad de Sevilla, España.

### **ABSTRACT**

The influence at micromechanical scale of thermal residual stresses, originating in the cooling down of the curing process of fibrous composites, on matrix failure under transverse compression is studied. The effect of these stresses on the appearance of the first debonds is discussed analytically, while later steps of the damage mechanism are analysed using of single fibre models by BEM. The results are evaluated by means of Interfacial Fracture Mechanics. The conclusions obtained show the effect of thermal residual stresses on the appearance and initiation of growth to be negligible, and the morphology of the damage not to be significantly affected. Experimental tests are carried out, the results agreeing with the conclusions derived from the numerical analysis.

### **1. INTRODUCTION**

The differences in free contraction between the fibres and the matrix cause, during the curing stage of the manufacturing process, the appearance of thermal residual stresses. The study of residual stresses at macro- and mesomechanical level is widely developed, whereas, at micromechanical level, it presents more difficulties. Many authors have tried to quantify the effect of these stresses on fibre reinforced composites leading to relevant conclusions, Correa et al. (2011).

The particular case of matrix failure under compression, without considering the presence of thermal residual stresses, has already been examined by the authors, Correa et al. (2008a, 2008b). This failure starts with the appearance of small debonds at the fibre-matrix interfaces. The initial defects present a small 'bubble' at one crack tip and a contact zone at the other one, and, in an initial period, grow unstably along the interfaces (interface cracks) following the open crack tip. This period ends when these cracks reach a certain length at the interface, which coincides with the closing of the 'bubble' at the crack tip. From that moment on, the growth becomes stable, which favours the crack kinking into the matrix following an orientation angle around  $53^\circ$  from the direction perpendicular to the load. These numerical predictions agree with the experimental results obtained from broken specimens, Correa et al. (2008b). The present work is a continuation of these previous studies and analyses the influence of thermal residual stresses, on the conclusions obtained so far. To this end a single fibre model has been generated by means of the Boundary Element Method and its results analysed using the concepts obtained from Interfacial Fracture Mechanics. The

numerical predictions derived from BEM analyses are validated with macromechanical experimental tests.

## 2. NUMERICAL WORK

### 2.1 Model

The study has been carried out using a computational tool based on BEM, París and Cañas (1997) and Graciani et al (2005). The basic model employed, Figure 1a, represents a crack that, under plain strain, grows along the interface. The second model, Figure 1b, is employed when the kinking of the interface crack is considered.

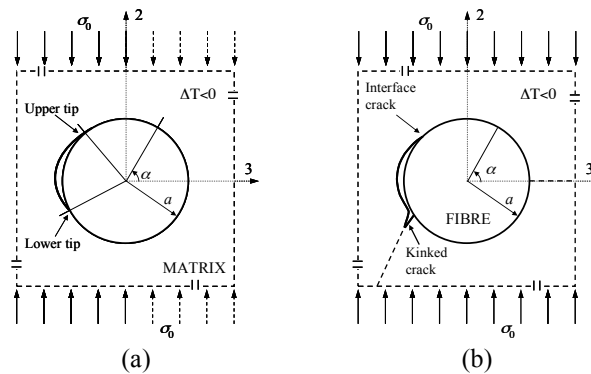


Fig. 1. Single fibre model with a) interface crack and b) kinked crack.

The Energy Release Rate,  $G$ , will be used in the form of an expression based on the Virtual Closure Crack Technique, Irwin (1957), for a circular crack that propagates from a certain debonding angle,  $\alpha$ , Figure 1a, to  $\alpha + \Delta\alpha$ :

$$G(\alpha, \Delta\alpha) = \frac{1}{2\Delta\alpha} \int_0^{\Delta\alpha} \{ \sigma_r(\alpha + \theta) \Delta u_r(\alpha - \Delta\alpha + \theta) + \sigma_{r\theta}(\alpha + \theta) \Delta u_\theta(\alpha - \Delta\alpha + \theta) \} d\theta \quad (1)$$

where  $\sigma_r$  and  $\sigma_{r\theta}$  represent, respectively, radial and shear stresses along the interface, and  $\Delta u_r$  and  $\Delta u_\theta$  the relative displacements of the crack faces.  $\theta$  is the circumferential coordinate with reference to axis 2. When kinking towards the matrix is considered an expression analogous to (1) and corresponding to a straight crack in a homogeneous material is used.

Material	Poisson coefficient, $\nu$	Young modulus, $E$	Coefficient of thermal expansion, $\alpha$
Matrix (epoxy)	$\nu^m = 0.33$	$E^m = 2.79 \times 10^3 \text{ MPa}$	$\alpha^m = 52 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$
Fibre (glass)	$\nu^f = 0.22$	$E^f = 7.08 \times 10^4 \text{ MPa}$	$\alpha^f = 7 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$

Table 1. Thermoelastic properties of the materials.

Properties of the materials used in the numerical analysis are included in Table 1. The fibre radius considered has been  $a = 7.5 \cdot 10^{-6} \text{ m}$ . Dimensionless results for  $G$  will be presented in all cases, in a similar way as in Correa et al (2011).

Finally, it is considered that the contraction of the matrix dominates the generation of thermal residual stresses during the cooling down. This fact allows the inclusion of these stresses in the analysis by means of an adequate thermal decrease (80°C in this case) that captures the real curing contraction (0.4%) of the material.

## 2.2 Origin of damage

The beginning of the inter-fibre failure under transverse compression is assumed to be controlled by the shear stress that acts at the fibre-matrix interface, under the ideal hypothesis of an initially undamaged material. If the external compression is the only load considered, it can be checked, Correa et al (2008a), that the zones of maximum shear stress are located at  $\alpha = \pm 45^\circ, \pm 135^\circ$ . In this situation, an analysis of the stress state in a single fibre configuration, assuming the interface to be initially in perfect condition and considering a thermal decrease of 80°C as a single solicitation, would allow the order of the thermal residual stresses already existing to be estimated and their effect on the initiation of damage to be predicted. This problem can be solved analytically, Correa et al (2011), and the solution obtained shows that thermal residual stresses at the interface are only produced in the radial and circumferential direction. Thus, the consideration of thermal residual stresses alters neither the location nor the critical load of the initial damage, since the cooling down of the curing process modelled in this study does not generate shear stresses.

## 2.3 Interface crack

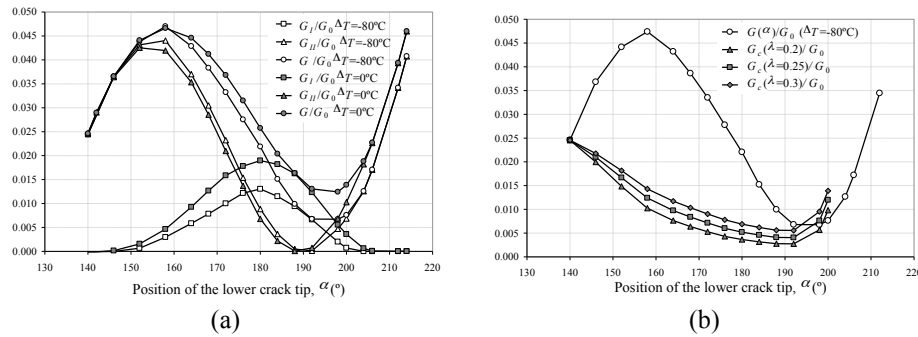
The model appearing in Figure 1a is used to carry out an analysis of the interface crack growth. An initial 10° debond centred at  $\alpha = 135^\circ$  is assumed.

G results versus the position of the lower crack tip,  $\alpha$ , are presented in Figure 2a for the case which considers both thermal residual stresses and an external compressive load,  $\sigma_0 = 115 \text{ MPa}$  ( $\Delta T = -80^\circ\text{C}$  in the figure), and for the case of single action of the external compressive load ( $\Delta T = 0^\circ\text{C}$  in the figure). It can be observed that the consideration of thermal residual stresses has no effect on the starting of the debond growth, since both evolutions coincide until an extension of the interface crack of about 20° is achieved. For later stages, however, the G level is lower in the  $\Delta T = -80^\circ\text{C}$  case than in the  $\Delta T = 0^\circ\text{C}$  case, and thus, the probability of failure, would be lower for the  $\Delta T = -80^\circ\text{C}$  case. This is mainly due to the lower level reached by  $G_I$  in the  $\Delta T = -80^\circ\text{C}$  case, undoubtedly associated to the radial compressions present, as a consequence of the curing process. Numerical results show that the contact zone at the lower crack tip appears for a slightly lower crack size in the  $\Delta T = -80^\circ\text{C}$  case than in the  $\Delta T = 0^\circ\text{C}$  case (approximately 202° versus 205°) and its extension is always greater in the  $\Delta T = -80^\circ\text{C}$  case.

In order to perform predictions about the growth of the interface crack it is necessary to have an estimation of the critical value of G,  $G_c$ , which depends on the evolution of the fracture mixity, given by the local phase angle of the Stress Intensity Factor,  $\psi_K$ , and therefore a function of  $\alpha$ . The evolution considered in this work for  $G_c$  is based on the empirical simplified proposal by Hutchinson and Suo (1992):

$$G_c(\psi_K) = G_{Ic} \left( 1 + \tan^2(1 - \lambda)\psi_K \right), \quad (2)$$

where  $G_{lc}$  is the critical value of  $G_c$  for Mode I and  $\lambda$  is the fracture mode sensitivity parameter.  $\psi_k$  has been calculated following Mantić and París (2004). This approach was already employed in Correa et al (2011) to predict the growth of the interface crack for the  $\Delta T = 0^\circ\text{C}$  case, making use of three different values of  $\lambda$ : 0.2, 0.25 and 0.3. The results provided by the comparison between the values of  $G$  and  $G_c$  predicted an unstable growth of the interface crack up to a lower crack tip position  $\alpha \approx 206^\circ$ . The same process has been implemented in the present work for the  $\Delta T = -80^\circ\text{C}$  case. The results obtained, Figure 2b, predict an unstable growth up to a position of the lower crack tip  $\alpha$  within the range (194°-200°). In this range the kinking of the crack towards the matrix may take place.



**Fig. 2. (a)  $G$  evolution versus  $\alpha$  ( $\Delta T = 0^\circ\text{C}$  and  $\Delta T = -80^\circ\text{C}$  cases). (b)  $G$  and  $G_c$  of the interface crack ( $\Delta T = -80^\circ\text{C}$  case).**

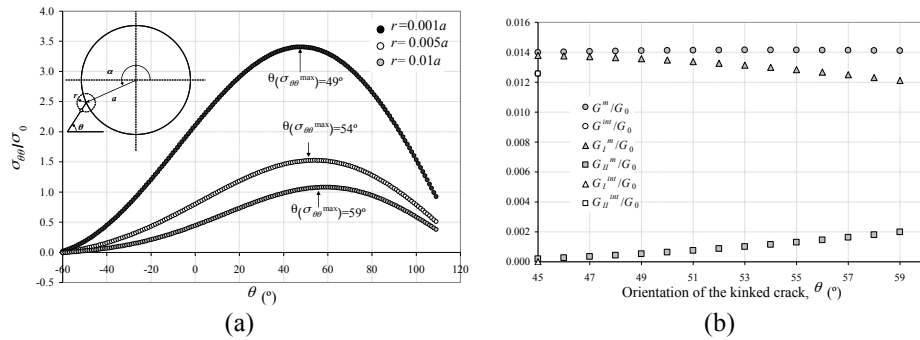
## 2.4 Interface crack kinking

The application of Erdogan and Sih (1963) criterion at the neighbourhood of the interface crack tip within the  $\alpha$  range of termination of unstable growth, allows the most favourable direction of the incipient crack in the matrix to be predicted. Its application for the  $\Delta T = 0^\circ\text{C}$  case, Correa et al (2008b), concluded that, if kinking of the interface crack towards the matrix took place, it would occur for  $\alpha \approx 206^\circ$  in a direction within the range  $\theta = 50^\circ$ - $58^\circ$ , with reference to the direction perpendicular to the applied load. For the  $\Delta T = -80^\circ\text{C}$  case, studying the circumferential stress state at the position  $\alpha \approx 200^\circ$  and for points located on three circumferences (radii  $r = 0.001a$ ,  $r = 0.005a$  and  $r = 0.01a$ ) centred at the tip, it is found, Figure 3a, that the maximum circumferential stress is produced in a direction within a similar range,  $\theta = 49^\circ$ - $59^\circ$ .

With reference to the energetic possibilities of kinking occurrence in the  $\Delta T = -80^\circ\text{C}$  case, the values of the ERR for an interface crack that has kinked into the matrix,  $G^m$ , from a position at the interface corresponding to  $\alpha = 200^\circ$  are calculated making use of the model shown in Figure 1b. The comparison between  $G^m$  and  $G^{\text{int}}$  shows that  $G^{\text{int}}$  is slightly greater than  $G^m$  for all matrix orientations considered and, therefore, no determining energetic arguments would exist to decide between kinking at  $\alpha = 200^\circ$  or further extension along the interface.

Remembering now that the appearance of the contact zone at the lower crack tip took place in fact for positions slightly higher than  $\alpha = 200^\circ$  (specifically  $\alpha = 202^\circ$ ), and

once the low sensitivity of the range of preferential orientations in the matrix to the lower crack tip position is checked, it seems interesting to analyse an interface crack position where a physically relevant contact zone is already present, for instance  $\alpha = 204^\circ$ . This analysis is included in Figure 3b, where  $G_I^m$ ,  $G_{II}^m$  and  $G^m$  for  $\alpha = 204^\circ$  are represented versus the kink orientation angle, as well as its associated value  $G^{\text{int}}$ . It can be seen that Mode I clearly dominates the ERR values in the matrix, which are higher than  $G^{\text{int}}$  for all orientations considered. This result, combined with the assumption of similar values for  $G_{Ic}^m$  and  $G_{IIc}^m$ , would support the kinking of the interface crack towards the matrix. It has been also checked, that, though the  $G^m$  values are similar for all orientations considered, the maximum, strictly speaking, is found for  $\theta = 53^\circ$ .



**Fig. 3. (a) Circumferential stress state at the neighbourhood of  $\alpha = 200^\circ$  ( $\Delta T = -80^\circ\text{C}$ ). (b)  $G^m$  and  $G^{\text{int}}$  versus  $\theta$  ( $\Delta T = -80^\circ\text{C}$ ,  $\alpha = 204^\circ$ ).**

### 3. EXPERIMENTAL WORK

Compressive tests were planned on  $90^\circ$  unidirectional specimens in order to check the conclusions derived from the numerical study presented in the previous sections. To fulfil this objective it was necessary to cure the same material at different temperatures (thus promoting a different amount of thermal residual stresses) and check whether the strength of the material was affected. The choice of a curing cycle different from that recommended by the supplier, but leading to a similar degree of curing, is no easy task. After careful and intense preliminary testing, two different curing cycles, based on Crasto and Kim (1993), were selected for the manufacturing of twelve-ply unidirectional graphite-epoxy laminates: a) Cycle 1: Heat to  $177^\circ\text{C}$  in 50 minutes, hold at  $177^\circ\text{C}$  for 2h and cool to room temperature. b) Cycle 2: Heat to  $121^\circ\text{C}$  in 30 minutes, hold at  $121^\circ\text{C}$  for 54h and cool to room temperature. Glass transition temperatures measured by DMA were  $146^\circ\text{C}$  for the laminate cured at  $177^\circ\text{C}$  and  $151^\circ\text{C}$  for the laminate cured at  $121^\circ\text{C}$ , indicating a similar curing level in both cases. This fact was confirmed by the agreement found in the Elasticity modulus measured during the compressive tests: mean values of 10720 MPa and 10060 MPa, respectively, were determined for the laminates cured at  $121^\circ\text{C}$  and  $177^\circ\text{C}$ .

With reference to the strength results found in the compressive tests, a mean value of 212 MPa was obtained for the  $121^\circ\text{C}$  curing specimens (standard deviation of 11 MPa) whereas 220 MPa was the mean strength for the  $177^\circ\text{C}$  ones (standard deviation of

22MPa). Thus, a 4% increase in strength is found for the 177°C curing specimens with reference to the 121°C ones. This result leads to conclude that the presence of thermal residual stresses has, at most, a very minor though protective effect in compressive tests for unidirectional laminates, which is in agreement with the conclusions previously obtained from the numerical analysis at micromechanical level.

#### 4. CONCLUSIONS

The effect of the presence of thermal residual stresses on the mechanism of failure under compression has been analysed by means of a BEM model and making use of Interfacial Fracture Mechanics concepts. The results shown in this work clarify, at least for the case of dilute fibre packing, the effect of these stresses at micromechanical level showing that there are no relevant differences with respect to the case in which these stresses are not considered. The experimental results obtained from tests carried out on unidirectional laminates, are in agreement with the numerical results, a clear connection between micromechanical level and macromechanical level having been found.

#### ACKNOWLEDGEMENTS

The work was supported by the Spanish Ministry of Education and Science (Project No. MAT2009-14022) and Junta de Andalucía (Projects No. TEP-04051 and TEP-04071). The authors thank Dr. E. Graciani whose BEM code has been used.

#### REFERENCES

- CORREA, E., MANTIČ, V., PARÍS, F. (2008a) Numerical characterization of the fibre-matrix interface crack growth under transverse compression. *Eng Fract Mech*, 75, pp. 4085-4103.
- CORREA, E., MANTIČ, V., PARÍS, F. (2008b) A micromechanical view of inter-fibre failure of composite materials under compression transverse to the fibres. *Compos Sci Technol*, 68, pp. 2010-2021.
- CORREA, E., MANTIČ, V., PARÍS, F. (2011) Effect of thermal residual stresses on the matrix failure under transverse tension at micromechanical level. A numerical and experimental analysis. *Compos Sci Technol*, 71, pp. 622-629.
- CRASTO, A.S., KIM, R.Y. (1993) On the determination of residual stresses in fibre-reinforced thermoset composites. *J Reinf Plast Comp*, 12, pp. 545-558.
- ERDOGAN, F., SIH, G.C. (1963) On the crack extension in plates under plane loading and transverse shear. *J Basic Eng*, 85, pp. 519-527.
- GRACIANI E, MANTIČ, V., PARÍS, F., BLÁZQUEZ A. (2005) Weak formulation of axi-symmetric frictionless contact problems with boundary elements. Application to interface cracks. *Comput Struct*, 83, pp. 836-855.
- HUTCHINSON, J.W., SUO, Z. (1992). Mixed mode cracking in layered materials. *Adv Appl Mech*, 29, pp. 63-191.
- IRWIN, G.R. (1957) Analysis of stresses and strain near the end of a crack transversing a plate. *J Appl Mech*, 24, pp. 361-364.
- MANTIČ, V., PARÍS, F. (2004) Relation between SIF and ERR based measures of fracture mode mixity in interface cracks. *Int J Fracture*, 130, pp. 557-569.
- PARÍS, F., CAÑAS, J. (1997) Boundary Element Method. Fundamentals and Applications. Oxford: OUP.



## **An X-FEM implementation to analyze matrix cracking in composite materials**

**C. González , S. Sádaba, R. Muñoz, J. LLorca**

IMDEA Materials & Dpto. Ciencia de Materiales. Universidad Politécnica de Madrid, España

### **ABSTRACT**

Traditionally, most of the composite damage models have been developed following the continuum damage mechanics approach (CDM). Within this framework, the constitutive behaviour of the cracked composite material, by the different failure modes considered, is homogenized using internal damage variables representing the actual crack density in the composite material. This framework is especially well suited when diffuse and homogeneous micro-cracking driven by external loads occurring at the ply level and the behaviour of the composite material can be represented by a damaged homogeneous material. However, not fully understood limitations of CDM models arise when dealing with discrete matrix cracking at the ply level such as shear stress locking effects or the impossibility to represent adequately matrix cracking patterns constrained by the fibre directions. X-ray tomography scanning was used to address the effect of matrix cracking on delamination in composite coupons subjected to in-plane tensile stress. X-FEM formulations deal with discontinuities of the continuum media by using a local enrichment of displacement fields in a FEM discretization. This allows to capture solutions with pronounced non smooth characteristics such as for example physical cracks, interface cracks, etc. The Extended Finite Element Method is an extension of the standard Finite Element Method in which the conventional shape functions are enriched by additional degrees of freedom representing a displacement discontinuity. A VUEL element within ABAQUS Explicit was developed to analyze matrix cracking and delamination in angle ply laminates subjected to different loading conditions, holes, etc. As an example to illustrate the model, a  $[\pm 45^\circ]_s$  carbon composite laminate under plain tension loading was analyzed. Each single lamina contains only a single artificial matrix crack following the respective  $+45^\circ$  and  $-45^\circ$  fibre directions. Automatic mesh generation of the necessary Abaqus input files with the corresponding lists of features containing the enrichment XFEM degrees of freedom information was accomplished using the Abaqus Python scripting interface. The results are briefly summarized in Figure 2, where the in-plane vertical displacement at  $\pm 45^\circ$  layers and the delamination pattern (damage index of the interface cohesive elements) at a certain load level are plotted. X-ray CT scanning was used to analyze the different delamination areas arising from matrix cracks.

**REFERENCES**

- REMMERS, J. (2006) Discontinuities in materials and structures. A unifying computational approach. *PhD dissertation*, Delft University of Technology.
- SONG, J-H, AREIAS, P.M.A., BELYTCHKO, T. *A method for dynamic crack and shear band propagation with phantom nodes*. Int. J. Numer. Meth. Engng, 67:868-893, 2006.

## **A post-processing methodology to assess delamination onset induced by matrix cracking**

**L. Zubillaga<sup>1,4</sup>, A. Turon<sup>1</sup>, P. Maimi<sup>1</sup>, J. Costa<sup>1</sup>, S. Mahdi<sup>2</sup>, P. Linde<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>AMADE, Polytechnic School, University of Girona, Spain

<sup>2</sup>AIRBUS, Structure Analysis, France

<sup>3</sup>AIRBUS, Structure Analysis, Germany

<sup>4</sup>Ikerlan S. Coop., Arrasate-Mondragón, Spain

### **ABSTRACT**

Structural collapse in a composite structure is caused by the evolution of different types of damage mechanisms, such as matrix transverse cracking, fibre fracture and delamination. The particular damage modes depend upon loading, geometry and lay-up. Delamination is one of the most common types of damage in laminated fibre-reinforced composites due to their relatively weak interlaminar strengths. This damage mode is particularly important for the structural integrity of composite structures because it is difficult to detect during inspection. Furthermore, delamination causes a drastic reduction of the bending stiffness of a composite structure and, when compressive loads are present, promotes local buckling.

There exist some advanced tools to evaluate delamination onset and propagation in composites structures. Some of them based on Linear Elastic Fracture Mechanics, like the Virtual Crack Closure Technique [1], require the presence of an initial crack to assess delamination growth. There are other advanced tools based on the Cohesive Zone Model concept that using a Damage Mechanics formulation can simulate delamination onset and growth without the presence of an initial crack [2]. However, these tools require a high computational cost and advanced users to analyse composite structures, limiting their use during the design process of a structure. Moreover, the interaction with other damage mechanism like matrix cracking is not directly taken into account.

The aim of the present work is to develop a tool to assess delamination onset induced by matrix cracking. Experimental work available in the literature show that delamination onset depends on the laminate thickness [3], and depending on the stacking sequence delamination may arise from matrix cracking, free edge effects or fibre failure may occur before delamination appears [3,4]. In a recent work [5] a criterion for delamination onset on the presence of a matrix crack under transverse load has been presented. This criterion is sensitive to the laminate thickness and the stacking sequence. This formulation has been updated to assess delamination onset in laminated structures for any ply orientation under transverse and shear loading. Under transverse loading delamination will grow under pure mode II, whilst under pure shear loading, delamination will grow under mode III. Therefore, for a general ply orientation, where

the load is not necessarily perpendicular to the fibres, delamination will grow under mixed-mode II & III. This formulation has been implemented as a post-processing tool using the user subroutine UVARM in ABAQUS together with the LaRC criteria for matrix cracking evaluation [6]. The results obtained with the subroutine are compared with analytical expressions and FEM predictions using advanced tools.

#### REFERENCES

- [1] KRUEGER, R., NASA/CR-2002-211628, (2002).
- [2] TURON, A., CAMANHO, P.P., COSTA, J., DÁVILA, C.G., MECH. OF MATERIALS 38 (11), PP. 1072-1089, (2006).
- [3] CROSSMAN, F.W., WANG, A.S.D., ASTM STP 775, PP. 118-139 (1982).
- [4] O'BRIEN, T.K., ASTM SPECIAL TECHNICAL PUBLICATION, PP. 282-297 (1985).
- [5] MAIMÍ, P., CAMANHO, P.P., MAYUGO, J.A., TURON, A., MECHANICS OF MATERIALS, 43 (4), PP. 169-185, (2011).
- [6] CAMANHO, P.P., DÁVILA, C.G., PINHO, S.T., AND ROBINSON, P., COMP.PART A, 37(2), PP. 165-176. (2006).

## **Formulación mejorada de un modelo de daño cohesivo para la simulación de la deslaminación a fatiga de alto número de ciclos en compuestos laminados**

**C. Sarrado, A. Turon, J. Costa,**

Research group AMADE, Polytechnic School, University of Girona, Spain

**P.P. Camanho**

Departamento de Mecánica, Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto, Portugal.

### **RESUMEN**

La fatiga de alto número de ciclos es una causa de fallo común en estructuras aeroespaciales. En materiales compuestos laminados, el proceso de fatiga incluye varios mecanismos de daño que resultan en la degradación de la estructura. Uno de los mecanismos de daño por fatiga más importantes es el daño interlaminar o deslaminación.

Hay dos enfoques básicos para el análisis de la deslaminación a fatiga: la mecánica de la fractura lineal y elástica, que relaciona el ritmo de crecimiento de la grieta bajo fatiga con la tasa de liberación de energía; y la mecánica del daño, en la cual se usa el concepto de la zona cohesiva para establecer la evolución del daño en función del número de ciclos. En un proceso de degradación que involucre fatiga de alto número de ciclos, la evolución del daño puede obtenerse como la suma del daño causado por cargas estáticas o cuasi-estáticas y el daño resultante de las cargas cíclicas. La evolución del daño producida por cargas cíclicas se formula habitualmente en función del número de ciclos y deformaciones aplicadas (o desplazamientos relativos), donde se establece a priori una ley de evolución del daño expresada en términos del número de ciclos, mediante el ajuste de varios parámetros a través de una calibración del análisis por prueba y error.

En un trabajo anterior de los autores, se mejoró la formulación de un modelo de zona cohesiva para incorporar una ley de evolución de daño para fatiga de alto número de ciclos. El modelo relacionó la acumulación de daño con el número de ciclos de carga a la vez que tenía en cuenta las condiciones de carga (ratio de carga,  $R$ , tasa de liberación de energía,  $G$  y proporción de modos de fractura en modo mixto). Además, los parámetros del modelo fueron extraídos directamente de ensayos experimentales estándares, sin necesidad de la calibración del análisis mediante prueba y error. No obstante, en un trabajo reciente de los autores se ha mostrado que la mayoría de las formulaciones cuasi-estáticas no contemplan adecuadamente la disipación de energía bajo propagación en modo mixto, y se ha propuesto una formulación cuasi-estática actualizada donde la variable de daño que controla el proceso se ha redefinido como el ratio de energía disipada. En este trabajo, las mejoras de la formulación cuasi-estática se

han incorporado al modelo de daño para fatiga de alto número de ciclos. Además, se ha definido una nueva estrategia de salto de ciclos, para la disminución del tiempo de cálculo, basada en la fracción de energía disipada. El modelo se ha implementado como un elemento definido por el usuario en el código de elementos finitos ABAQUS, y las predicciones se han comparado con datos experimentales.

## **Variable stiffness composite panels: compression and buckling response**

**O. Falcó, N. Gascons, J. Costa,**

AMADE (Analysis and Advanced Materials for Structural Design) Escola Politècnica Superior. Universitat de Girona, España.

**C.S. Lopes**

INEGI (Instituto de Engenharia Mecânica e Gestão Industrial), Porto, Portugal.

### **ABSTRACT**

The Automatic Fibre Placement technology is a very useful technique to design Variable Stiffness Composite panels. Following this procedure, the panels are built by placing the fibres according to specific curved trajectories. In this work, we present a MATLAB application for the parametric modelling of different VSP panels. This pre-processing tool automates the design and introduction of data in a FEM analysis with ABAQUS®. Moreover, it allows us to collect the most significant information about panel definition and to use different tailoring configurations to evaluate the behaviour of the panels under compression, buckling and post-buckling. The LARC03 criterion has been applied to a few examples to predict failure load in the panels. The analysis results show the improved performance of these panels in comparison with their straight fibre homologues.

### **1. INTRODUCTION**

Currently, the main composite laminates for structural applications are manufactured using only the traditional straight fibre orientation. As a consequence, they do not take full advantage of the mechanical properties of composites and there is a reasonable expectancy for the development of lighter structures based on an optimised use of composites with Non-Conventional Layups (NCLs). Non-Conventional Layups are those that include ply orientation angles other than the traditional ones. The Variable Stiffness Laminates (VSP) consists of layups produced by steering tows that follow curved paths. They are built using Automated Fibre Placement (AFP) (Gürdal et al, 2005). In order to extend the use of VSP laminates, it is necessary to have reliable analytic methods and virtual test tools that can foretell and validate their mechanical qualities (strains, stresses and damage progression up to failure). Besides, VSP design is a candidate for optimization in order to improve tolerance and strength referring to the several failure modes. Many theoretical and numerical studies have focused on optimal applications considering buckling or mechanical strength (Blom and Ijsselmuiden et al, 2010).

The first studies in which curved fibres were used to improve buckling in VSP panels with circular holes started two decades ago. Later on, other contributions have been made on the analysis of stiffness and non-linear buckling under compression or shear

loads (Dawn C et al. 2005). Also, (B. Tatting and A. Blom et al. 2009) have studied the applications of VSP with cylindrical and conical shapes to the aerospace industries. Other contributions have tackled with strength and damage tolerance under Low Velocity Impact (LVI) conditions (C. Lopes et al. 2009), where VSP have shown remarkable advantages over conventional laminates. This contribution is focused on the implementation of a parametrical model in MATLAB® which represents the fibre distribution on the surface of a VSP panel and constitutes the pre-process part of a virtual analysis. The models are calculated with FEM under plane compression, modal buckling and static non-linear buckling analysis. The LARC03 failure criterion (S. Pinho et al. 2005) has been used for several design variations.

## 2. VARIABLE STIFFNESS PANEL DEFINITION

Gürdal and Olmedo's tow trajectory definition consists of a linear increment of the tow orientation. It represents the trajectory of the midpoint of the tow-placement tool. The fibre orientation varies linearly along a  $x'$  axis belonging to a local reference system. It does not depend on the  $y'$  coordinate. This local  $x'$ ,  $y'$  reference system can be rotated with respect to a central reference system XY that, in a rectangular panel, coincides with the symmetry axes of the figure. This rotation is represented by the angle  $\phi$ . The orientation is described by

$$\theta(x') = \phi + (T_1 - T_0) \frac{|x'|}{d} + T_0 \quad (1)$$

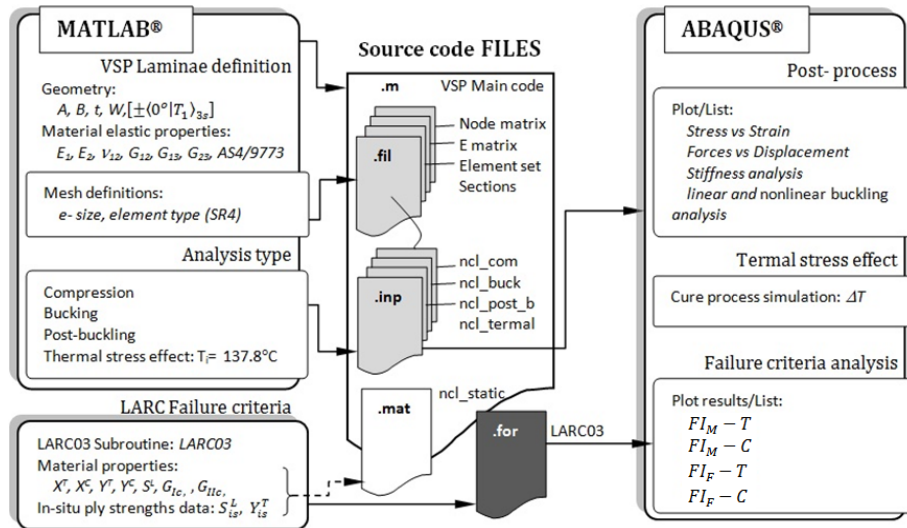
The orientation  $\theta$  takes values between  $T_0$  (in the origin of the reference systems) and  $T_1$  at a chosen distance  $d$  on the  $x'$  axis, which is usually taken as half the panel width (Fig. 1-a). The tow trajectory results from the integration of the tangent of (1). It consists of a continuous, antisymmetrical and 2d-periodic curve. Any distribution is described by three angles and a characteristic dimension. This is a convenient and simple form to represent a layer which allows for a great variety of designs. A layer is described by  $[\phi < T_0 | T_1 >]$ , and its aspect is similar to that of Fig. 1-c. A laminate including several layers can be represented by  $[\pm \phi \pm < T_0 | T_1 >]$ . Obviously, other trajectories than this one can be considered and, in fact, some have been studied in order to improve the panel mechanical performance. As in conventional panels, symmetry and balance conditions are imposed on the piling sequence of the layers. It is also possible to combine layers with curved trajectories and layers with straight trajectories.

## 3. PARAMETRIC MODELING USING MATLAB®

MATLAB® has been used to build a pre-processing tool for the FEM analysis. The implemented model allows to describe the layers of the panel and to select control parameters like the panel size, the composite material, the layer thickness and the FEM cell type and size. The Figure 1, is a description of the MATLAB® and FEM analysis procedure, that includes compression, buckling, post-buckling and thermal loads. The .inp files contain the pre-processing inputs to the FEM analysis. They are generated by the VSP\_main\_code.m file. Also, the pre-process delivers a description of the discretization of the problem (nodes, elements, element groups and sections to be analyzed). This information is transmitted through the .fil files.



The subroutine that calculates the failure criterion is written in a .for file. The LARC subroutine calls a .mat file with the material properties. The outputs of the analysis part are several plots of the variables including the LARC03 condition.



**Fig. 1** MATLAB® modules and .inp files as inputs to the FEM analysis in ABAQUS®.

#### 4. DESIGN ANALYSES

All the analyzed designs consist of a 300 x 300 mm panel with a 12 layer laminate in a  $[<T_0/T_1>]_{3S}$  layup. While the parameters  $\phi$  and  $T_0$  are both equal to zero, the angle  $T_1$  takes values between  $10^\circ$  and  $80^\circ$ . The width  $t$  of the layers is 0.2 mm, which amounts to a total width of 2.4 mm for the panel. The material that has been used is AS4/9773 carbon-epoxy with the elastic properties  $E_1=129.8\text{GPa}$ ,  $E_2=9.2\text{GPa}$ ,  $G_{12}=5.1\text{GPa}$  and  $\nu_{12}=0.36$ .

The analysis boundary constraints have been chosen considering a compression test carried out with a uniform displacement  $v_0 = 3\text{mm}$  of the upper edge of the panel while the lower edge is kept fixed. Also, the displacements in the direction perpendicular to the panel have been forced to be zero ( $w = 0$ ). The FE models consist of 10000 quadrilateral shell elements of reduced integration ("S4R"). For fibre-steered laminates, each element of the FE model is associated with a particular lay-up and the local stacking sequence is calculated based on the centroid of each element.

#### 5. COMPRESSION ANALYSIS RESULTS

The results of this static compression analysis are summarized in Fig. 2. The two red lines belong to two straight fiber laminates. They are included in the figure as a comparison. In the middle of the section, the VSP laminates behave similarly to straight

fiber ones: stiffness is constant and relatively low, as the fiber angle is almost  $0^\circ$ . Near the panel edges, the stiffness grows to a maximum that is bigger when the angle  $T_1$  approaches  $90^\circ$ . It is clear that in these designs the force flow will pass near the edges, leaving the central area of the panel relatively less loaded.

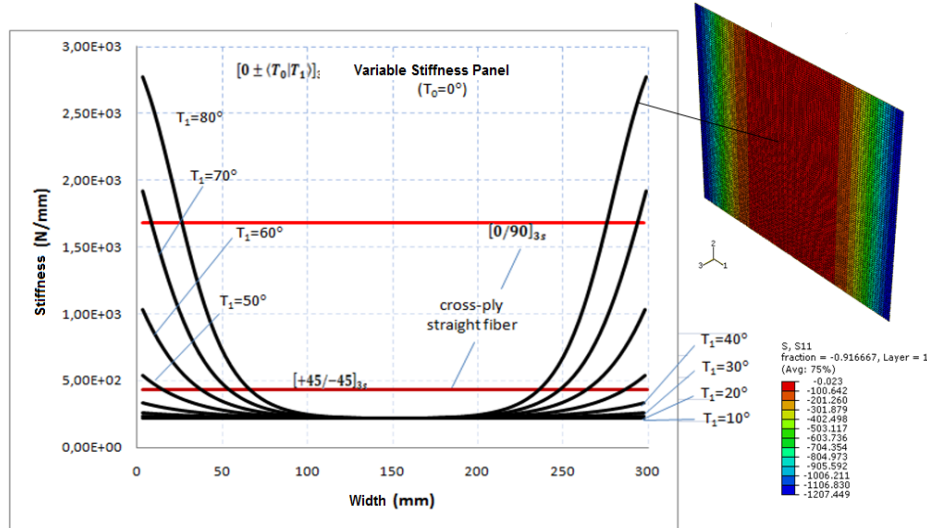


Fig. 2 Stiffness distribution along the panel section for different  $\langle 0^\circ | T_1 \rangle$  cases.

## 6. BUCKLING RESULTS AND FAILURE ANALYSIS USING LARC03 FIRST-PLY

Previous studies (C. Lopes et al. 2010), have shown that VSP panels have a higher critical load when subjected to buckling. In the designs considered here ( $T_0 = 0^\circ$ ), critical loads grow as  $T_1$  takes values near  $80^\circ$ . As a comparison, Fig. 3 also includes the critical loads found for two cross-ply straight fiber panels. In the non-linear static buckling analysis, the best results are also found when  $T_1 = 80^\circ$ . This can be ascribed to the fiber distribution, which concentrates the highest stresses only near the lateral edges of the panel.

In this contribution the LARC03 criterion has been chosen. This criterion is better than Hashin's in the fiber failure or matrix compression failure cases. It also includes the in-plane fracture pointed out by Puck. The LARC criterion takes into account the in-situ effects: it evaluates the stresses and strains in a layer when it is constrained by other layers with different orientations inside the laminate. The in-situ effects depend on the number of layers and the relative fiber orientations. A distinction is made between the external layers, embedded layers and consecutive layers with the same orientation. The properties of the AS4-9773 material come from the literature (C. Lopes et al. 2010). These data, stored in the .mat file, are used in the UVARM ABAQUS<sup>®</sup> subroutine to evaluate the failure criterion on the panel. In a first approach, the limit loads for the panel failure are calculated. Afterwards, if the load increments are made small enough, it is possible to identify the load corresponding to the very moment when damage starts in the laminate and its type. These values are plotted in Fig. 4. It can be seen that as the

load increases, failure is firstly due to matrix traction ( $CL_M - T$ ), while latter it is due to fiber compression ( $CL_F - C$ ).

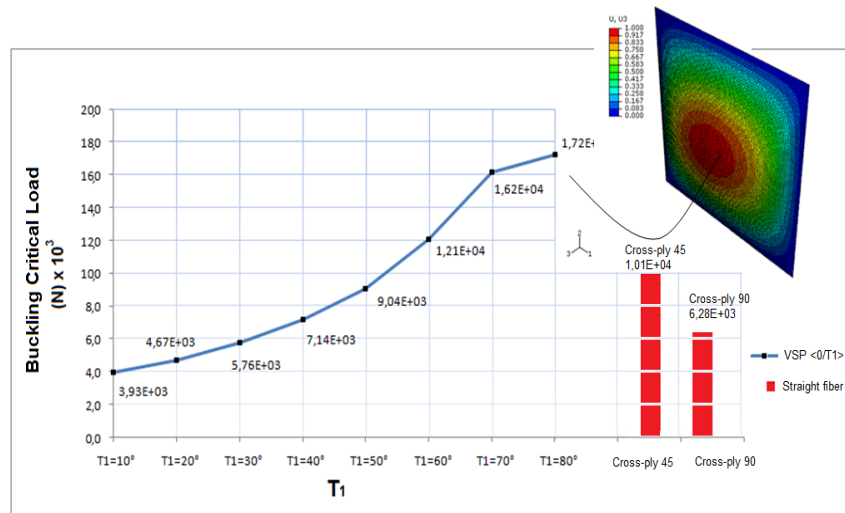


Fig. 3 Critical buckling load for the T series and straight fibre panels comparison

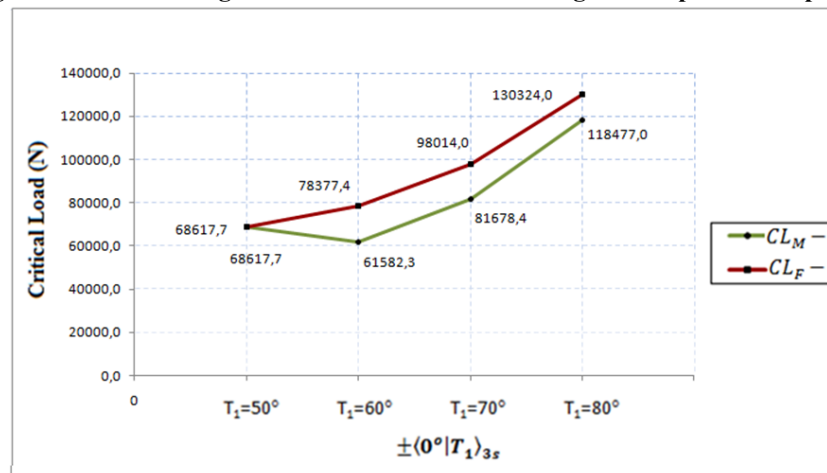


Fig. 4 Critical load for different cases of  $T_0 = 0^\circ$ .

## 7. CONCLUSIONS

This contribution presents a MATLAB® application for the parametric mathematical modelling of different VSP panels. This pre-processing tool automates the introduction of data in a FEM analysis. The models have been analyzed in compression, where the results have confirmed the advantages of curved fibre panels already pointed out in previous studies. The reason why the critical buckling load tends to a maximum when  $T_1$  is near  $80^\circ$  is that loads are mainly supported by the areas near the lateral edges of the panel, so that any imperfection in the middle of the panel is less likely to be the cause of buckling. Using the LARC03 criterion, only first-ply damage has been found when  $T_1$  is between  $50^\circ$  and  $80^\circ$ . Damage caused by fibre traction never appears.

## ACKNOWLEDGEMENTS

This contribution belongs to the research project VLANCO “Virtual Development and Validation of Non-Conventional Lay-ups” (MAT2009-07918). The main author thanks the grant given to him by AGAUR (Agency for Administration of University and Research Grants, Generalitat de Catalunya, IUE/2365/2009).

## REFERENCES

- BLOM, A. Y PATRICK, B. (2010). Optimization of a composite cylinder under bending by tailoring stiffness properties in circumferential direction. *Composites: Part B* 41, 157–165.
- BLOM, A., TATting F., GÜRDAL Z. (2009). Fiber path definitions for elastically tailored conical shells. *Composites: Part B* 40, 77–84.
- LOPES, C.S., GÜRDAL, Z., CAMANHO, P.P. (2010). Tailoring for strength of composite steered-fibre panels with cutouts. Part A: Numerical simulations. *Composites Science and Technology*, 41, 1760–1767.
- LOPES, C.S., CAMANHO, P.P., MAIMÍ, P., GONZÁLEZ, E.V. (2009). Low-velocity impact damage on dispersed stacking sequence laminates. Part II: Numerical simulations. *Composites Science and Technology*, 69, 937–947.
- DAWN, C., JEGLEY, TATting, F., GÜRDAL, Z. (2005.) Tow-Steered Panels with Holes Subjected to Compression or Shear Loading. *46th AIAA/ASME/ASCE/AHS/ASC, Texas*.
- IJSSELMUIDEN, S.T., ABDALLA, M.M., GÜRDAL, Z. (2010). Z. Optimization of Variable-Stiffness Panels for Maximum Buckling Load Using Lamination Parameters. *Source: AIAA JOURNAL Volume: 48, 134-143*.
- PINHO, S., DÁVILA, C., CAMANHO P.P. (2005). Failure models and criteria for FRP under in-plane shear or three-dimensional stress states including shear non-linearity. *NASA/TM-2005-213530*.
- GÜRDAL, Z., TATting, F. (2005). Tow-Placement Technology and Fabrication Issues for Laminated Composite Structures. *46th AIAA/ASME/ASCE/AHS/ASC*.

## **Modelado de la histerésis en composites reforzados con fibra**

**M. Mateos Heis,**

Dpto. Mecánica y Producción Industrial- Mondragon Unibertsitatea, España.

**L. Gornet, P. Rozycki, P. Cartraud**

Institut de recherche en Génie Civil et Mécanique, Francia.

### **RESUMEN**

Esta comunicación presenta el desarrollo de un método basado en el cálculo fraccionario para modelar los fenómenos de histéresis en sollicitaciones cíclicas.

Se han realizado ensayos sobre composites reforzados con fibra para estudiar la relación tensión-deformación en cizalladura cíclica.

Se han analizado para ello modelos derivativos e integrales de orden fraccionario para simular el comportamiento histerético y para posteriormente estudiar la eficacia de estos modelos mediante comparación con datos experimentales.



## **Diseño óptimo multiobjetivo para estructuras compuestas multilaminadas**

**C. Morillo, D.S. Lee, S. Oller, G. Bugada**

Centro Internacional de Métodos Numéricos en Ingeniería (CIMNE)  
Universidad Politécnica de Cataluña, Barcelona España (UPC)

### **RESUMEN**

El propósito de esta investigación es la de desarrollar una metodología para el diseño óptimo multiobjetivo de la configuración y secuencia de apilamiento de capas en estructuras compuestas multilaminadas. En el estudio; el espesor, tipo de fibra y orientación de fibra, junto a la secuencia de apilamiento son consideradas las variables de diseño en la constitución del compuesto laminado. En cuanto a la optimización, se utiliza un Algoritmo Genético integrado en una Plataforma Multiobjetivo Robusta, que se acopla a un método basado en la Teoría de Mezclas y Teoría de Láminas para el análisis de estructuras compuestas. De esta manera se obtiene la óptima combinación de configuraciones de capa y secuencias de apilamiento para placas compuestas multilaminadas con mínimo peso, costo y máxima resistencia.

### **1. INTRODUCCIÓN**

Los compuestos reforzados con fibras son usados de forma extensiva en modernas aplicaciones de ingeniería por sus superiores capacidades estructurales. Una ventaja adicional del uso de compuestos reforzados con fibra sobre otros materiales convencionales es que pueden ser configurados en función de los requerimientos de determinadas aplicaciones (Walter et al. 2003). Sin embargo, el gran número de variables de diseño y la complejidad del comportamiento mecánico asociado a tales materiales hacen del diseño estructural una tarea más difícil y laboriosa que la que involucra a los materiales convencionales. Son precisamente estas características las que han motivado el uso de métodos de optimización, en el sentido de hacer el diseño estructural de materiales compuestos una tarea más sistemática y bien definida (Gurdal et al. 1999). Muchos investigadores han evitado la complejidad de la optimización multiobjetivo escalando los múltiples objetivos dentro de una única función usando vectores de peso (Deka et al. 2005). Una desventaja de esta aproximación es que la determinación del esquema óptimo de laminación depende de los vectores de peso elegidos. En contraste, los fundamentos de una verdadera optimización multiobjetivo no requieren la especificación de la importancia relativa de las funciones objetivos a priori. En general, un algoritmo de optimización multiobjetivo encuentra un conjunto de soluciones óptimas en vez de una única solución óptima (Deb 2001). La razón de la obtención de varias soluciones óptimas se debe a que ninguna solución puede ser considerada mejor que otra dentro de la multiplicidad de funciones objetivos. El principal objetivo de un algoritmo de optimización multicriterio es guiar la búsqueda hacia un Pareto de soluciones óptimas globales manteniendo en los pasos previos la

diversidad de la población. Una vez finalizado el proceso de optimización, el diseñador puede ver la manera en la que el Pareto de soluciones óptimas se ha distribuido en el espacio, estudiar las posibilidades y elegir la solución que mejor se ajuste a sus requerimientos, teniendo siempre disponible un elevado nivel de información.

En este estudio se desarrolla una metodología de optimización para la configuración y secuencia de apilamiento de capas en compuestos laminados reforzados con fibras. Con este fin se usa un Algoritmo Genético (GA) sobre una Plataforma Robusta de Optimización Multiobjetivo (RMPO) desarrollado en CIMNE, que se acopla a una implementación propia para el análisis estructural de compuestos laminados basada en la Teoría de Mezclas Clásica y Teoría de Láminas Clásica. Se consideran dos aplicaciones de la metodología de optimización desarrollada en forma de ejemplos, para finalmente presentar los resultados numéricos correspondientes.

## 2. FORMULACIÓN Y METODOLOGÍA

### 2.1 Análisis del compuesto laminado

Las propiedades mecánicas de cada lámina del compuesto multilaminado se determinan a partir de la Teoría de Mezclas Clásica, en la que una propiedad del compuesto se estima a partir de las propiedades de sus constituyentes, tomando en cuenta sus participaciones volumétricas respectivas y las reglas de transformación de tensores (ver Oller 2003).

En el modelado del comportamiento mecánico de la estructura compuesta se usa la Teoría de Láminas Clásica. Para el caso de cargas en el plano y una variación lineal de la flexión, esta se traduce en las siguientes relaciones constitutivas:

$$\begin{aligned} \mathbf{N} &= \mathbf{A}\boldsymbol{\varepsilon}^0 + \mathbf{B}\mathbf{k} \\ \mathbf{M} &= \mathbf{B}\boldsymbol{\varepsilon}^0 + \mathbf{D}\mathbf{k} \end{aligned} \quad (1)$$

donde la matriz  $\mathbf{A}$  está referida a la rigidez extensional del compuesto,  $\mathbf{D}$  es la matriz de flexión, y  $\mathbf{B}$  es la matriz de acoplamiento.  $\mathbf{N}$ ,  $\mathbf{M}$ ,  $\mathbf{k}$  y  $\boldsymbol{\varepsilon}^0$  representan respectivamente los vectores de carga, momento, curvatura y deformación (ver Jones 1999).

### 2.2 Criterio de falla

Una aproximación común es la de usar el criterio de Tensión Máxima (Mustafa et al. 2008). De acuerdo con este criterio, se predice la falla si cualquiera de las componentes de las tensiones principales excede su resistencia máxima nominal. El entorno de falla para tensiones normales y cortantes en el plano está definido por

$$\sigma_1 < X_t ; \sigma_1 > X_c ; \sigma_2 < Y_t ; \sigma_2 > Y_c ; |\tau_{12}| < S_{12} \quad (2)$$

donde  $X$  y  $Y$  denotan respectivamente la resistencia longitudinal y transversal en la dirección de las fibras. Los subíndices  $t$  y  $c$  tienen que ver con las condiciones a tensión y compresión;  $S_{12}$  representa la tensión cortante máxima en el plano de una lámina. Adicionalmente se considera el criterio de aparición de la primera falla, en donde se asume un colapso general de la estructura si alguna de las capas constituyentes falla.



Para cuantificar el criterio estático de falla por Tensión Máxima aplicamos la definición del Factor de Seguridad.

$$SF_k = \min \left\{ SF_1 = \begin{cases} X_t/\sigma_1 & \text{si } \sigma_1 > 0 \\ X_c/\sigma_1 & \text{si } \sigma_1 < 0 \end{cases}, SF_2 = \begin{cases} Y_t/\sigma_2 & \text{si } \sigma_2 > 0 \\ Y_c/\sigma_2 & \text{si } \sigma_2 < 0 \end{cases}, SF_{12} = S_{12} / |\tau_{12}|_{(k)} \right\} \quad (3)$$

donde  $SF_k$  es el Factor de Seguridad de una  $k_{th}$  lámina. El factor de seguridad de la estructura  $SF$  es el menor de todos los factores  $SF_k$ . El modo de falla por pandeo también lo consideramos a través del Factor Crítico de Carga por Pandeo  $BF$ , que en este caso se determina resolviendo la siguiente ecuación (ver Gurdal et al. 1999)

$$BF = \min_{m,n} \left\{ \frac{\pi^2 \left[ D_{11} \left( \frac{m}{L} \right)^4 + 2(D_{12} + 2D_{66}) \left( \frac{m}{L} \right)^2 \left( \frac{n}{W} \right)^2 + D_{22} \left( \frac{n}{W} \right)^4 \right]}{\left( \frac{m}{L} \right)^2 N_x + \left( \frac{n}{W} \right)^2 N_y} \right\} \quad (4)$$

donde  $D_{ij}$  son los coeficientes de la matriz de rigidez de flexión de la estructura compuesta,  $m$  y  $n$  determinan los modos en las direcciones  $x$  y  $y$  respectivamente,  $l$  es la longitud y  $w$  el ancho del laminado.

### 2.3 Optimización

El proceso de optimización se realiza sobre una Plataforma Robusta de Optimización Multiobjetivo (RMOP) que se acopla a un código de análisis estructural. RMOP es un sistema de inteligencia artificial con una colección de algoritmos basados en población que incluye Algoritmos Genéticos (GA) y Optimización de Enjambre de Partículas (PSO). En este trabajo solo utilizamos los métodos de búsqueda por GA basados en el operador de selección por torneo que asegura que los nuevos individuos no son dominados por ninguna otra solución. Para más detalles ver Lee et al. (2011).

### 3. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA Y VARIABLES DE DISEÑO

El compuesto a optimizar es una estructura multilaminada 2-D simétrica y balanceada reforzada con fibras. La estructura está simplemente apoyada y sujeta a las cargas en el plano  $N_x$  y  $N_y$  mostradas en la Figura 1. El laminado está compuesto de  $n$  capas cuya dimensión longitudinal y lateral corresponde a  $L$  y  $W$  respectivamente;  $t$  es el espesor total del compuesto y  $\varphi$  la orientación de apilamiento de la fibra.

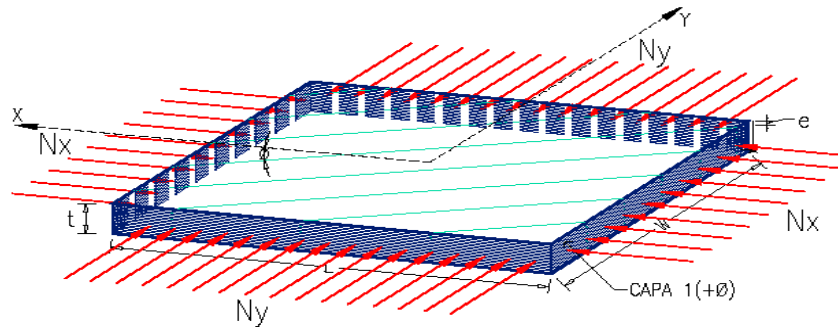


Fig. 1. Estructura multilaminada simplemente apoyada.

Las variables de diseño son el ángulo de fibra, tipo de fibra y el espesor de capa, además de la secuencia de apilamiento de las capas en el multilaminado. La orientación de fibra está condicionada a valores discretos entre  $\pm 0$  y  $\pm 90^\circ$ . Se considera como única matriz una resina Epoxi 3501-6 y 4 tipos diferentes de fibra que se muestran en la Tabla 1. Los espesores están restringidos a un rango discreto que varía según el problema. Las propiedades de la matriz y fibras utilizadas pueden encontrarse en Soden et al. (1998).

Fibra	AS4	T300	E-glass 21xK43 Gevetex	Silenka E-Glass 1200tex
Tipo de Fibra	1	2	3	4

**Tabla 1. Tipos de fibra.**

Para reducir el número de variables de diseño y mantener la condición de balance, las láminas son consideradas en grupos de dos capas relacionadas a la misma orientación y dimensiones; por ejemplo una capa de  $+45^\circ$  es asociada a una de  $-45^\circ$  del mismo espesor. Como resultado solo  $n/4$  grupos de capa son requeridos para describir el laminado completo (balance-simetría). La secuencia de apilamiento se da por el orden en como aparecen los grupos, representando la posición 1 el grupo de capas externas, hasta la posición  $n/4$  que representa el grupo de capas centrales del multilaminado.

#### 4. RESULTADOS NUMÉRICOS

##### 4.1 Ejemplo 1. Maximización del $SF$ y $BF$

Maximizar el  $SF$  y  $BF$  de una estructura multilaminar rectangular como la descrita en la Sección 3 de dimensiones  $0.6 \times 0.2$  m con 20 capas y sujeta a cargas de compresión en el eje  $x$  de  $-1.5$  MN y eje  $y$  de  $-0.5$  MN. La proporción volumétrica laminar de fibra – matriz es de  $0.6 - 0.4$ .

La formulación del problema de optimización es la siguiente:

Minimizar:  $f_1 = \min(1/SF)$ ,  $f_2 = \min(1/BF)$

Encontrar:  $\{\theta_k, tf_k, e_k, z_k\}$

Sujeto a:  $\theta_k \in \mathbb{N} \{0 \leq \theta_k \leq 90^\circ\}$ ,  $tf_k \in \{1, 2, 3, 4\}$ ,  $\{0.1 \leq e_k \leq 1.4 \text{ mm}\}$ ,  $k = 1, 2, 3, 4, 5$

donde  $\theta_k$ ,  $tf_k$ ,  $e_k$  y  $z_k$ ; son la orientación de fibra, tipo de fibra, espesor de capa y secuencia de apilamiento para los  $k_{th}$  grupos, respectivamente.

Las condiciones de balance y simetría del problema permiten reducir a 5 los grupos de apilamiento de láminas a optimizar. El Pareto de soluciones óptimas se presenta en la Figura 2, obtenido para un proceso de optimización multiobjetivo de 2829 evaluaciones por función y una población de 40 individuos. Las configuraciones de las 3 soluciones más comprometidas (intermedias) se muestran en la Tabla 2. La secuencia de apilamiento está dada por el orden en como aparecen los grupos de apilamiento (G.i) que van desde el Grupo 1 (capas externas) hasta el Grupo 5 (capas internas).

SF	BF	Ángulo (Theta(+/-)°)					Tipo de fibra					Espesor (1e-4 m)				
		G.1	G.2	G.3	G.4	G.5	G.1	G.2	G.3	G.4	G.5	G.1	G.2	G.3	G.4	G.5
3.69	29.26	80	69	7	1	2	2	1	1	1	1	14	14	14	14	14
3.58	29.56	76	72	16	3	3	2	1	1	1	1	14	14	14	14	14
3.52	29.90	76	77	18	5	5	2	1	1	1	1	14	14	14	14	14

**Tabla 2. Configuraciones comprometidas en la optimización de SF y BF.**

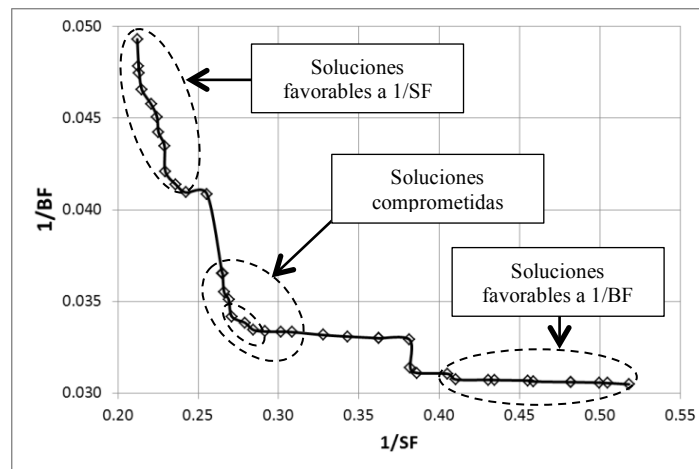


Fig. 2. Pareto de soluciones de la minimización de  $1/SF$  y  $1/BF$ .

#### 4.2 Ejemplo 2. Maximización del $SF$ y minimización de la masa y costo.

Maximizar el  $SF$  minimizando la masa y costo del sistema analizado en el Ejemplo 1. En este caso la formulación del problema de optimización es la siguiente:

Minimizar:  $f_1 = \min(1/SF)$ ,  $f_2 = \min(\text{masa})$ ,  $f_3 = \min(\text{costo})$

Encontrar:  $\{\theta_k, tf_k, e_k, z_k\}$

Sujeto a  $\theta_k \in N \{0 \leq \theta_k \leq 90^\circ\}$ ,  $tf_k \in \{1, 2, 3, 4\}$ ,  $\{0.1 \leq e_k \leq 2 \text{ mm}\}$ ,  $k = 1, 2, 3, 4, 5$

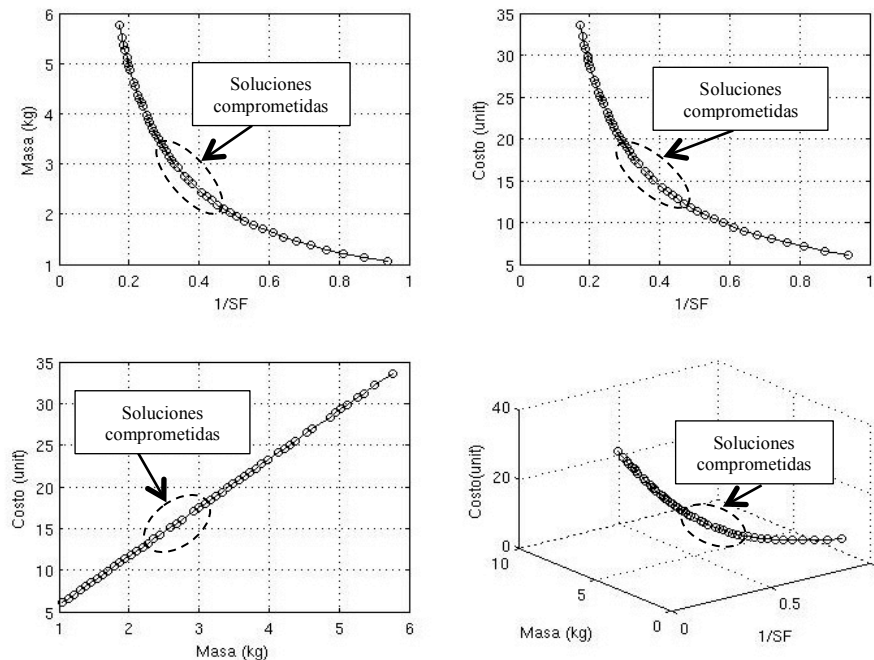


Fig. 3. Pareto de soluciones de la minimización de  $1/SF$ , masa y costo.

La Figura 3 muestra el Pareto de soluciones de la optimización multiobjetivo de tres funciones  $1/SF$ , masa y costo. Este proceso de optimización emplea 80 individuos hasta alcanzar 8144 evaluaciones de cada función objetivo. Solo se presentan los valores de las soluciones óptimas que cumplen con el criterio de falla de Tensión Máxima, que corresponde a un  $SF$  mayor o igual a la unidad. Las 3 configuraciones de las soluciones más comprometidas (intermedias) se muestran en la Tabla 3.

SF	Masa (kg)	Costo (unit)	Angulo ( Theta(+/-)° )					Tipo de fibra					Espesor (1e-4 m)				
			G.1	G.2	G.3	G.4	G.5	G.1	G.2	G.3	G.4	G.5	G.1	G.2	G.3	G.4	G.5
2.79	2.76	16.08	0	0	0	0	0	1	1	1	1	1	10	14	1	8	1
2.70	2.68	15.61	0	0	0	0	0	1	1	1	1	1	10	13	1	8	1
2.62	2.60	15.14	0	0	0	0	0	1	1	1	1	1	2	5	16	2	7

**Tabla 3. Configuraciones comprometidas en la optimización de SF, masa y costo.**

## 5. CONCLUSIONES

En este trabajo se ha propuesto una metodología multiobjetivo de optimización de la configuración y secuencia de apilamiento de capas para estructuras multilaminares compuestas que maximiza la resistencia, y minimiza la masa y costo del compuesto. Un método de análisis estructural de compuestos laminados fundamentado en la Teoría de Mezclas Clásica y Teoría de Láminas Clásica se acopla a una plataforma Robusta de Optimización Multiobjetivo que aplica Algoritmos Genéticos. Finalmente se genera el Pareto de soluciones óptimas de diseño para el compuesto laminado, siguiendo criterios de falla estructural por tensión máxima y pandeo.

## REFERENCIAS

- DEB K. (2001) Multi-objective optimization using evolutionary algorithms. John Wiley and Sons Ltd.
- DEKA DJ, SANDEEP G, CHAKRABORTY D AND DUTTA A. (2005) Multiobjective optimization of laminated composites using finite element method and genetic algorithm. J. Reinf plast and Compos., 24(3):273-85.
- GÜRDAL Z, HAFTKA RT, HAJELA P. (1999). Design and optimization of laminated composite materials. Wiley & Sons.
- JONES RM. (1999) Mechanics of composite materials. Taylor & Francis, Philadelphia.
- LEE, D.S., PERIAUX, J., BUGEDA, G., ONATE, E. (2011) Multi-Objective High Lift Systems Design Optimisation using Hybridised Evolutionary Algorithm with Nash-Game. 9<sup>th</sup> WCSMO9, Shizuoka Japan.
- MUSTAFA A, FAZIL S. (2008) Optimun design of composite laminates for minimum thickness. Computers and Structures., 86:1974-82.
- OLLER S. (2003) Simulación numérica del comportamiento mecánico de los materiales compuestos. CIMNE, Barcelona.
- SODEN PD, HINTON MJ Y KADDOUR AS. (1998) Lamina properties, lay-up configurations and loading conditions for a range of fibre-reinforced composite laminates. Compos Sci Technol., 58:1011-21.
- WALKER M. SMITH RE. (2003) A technique for the multiobjective optimization of laminated composite structures using genetic algorithms and finite element analysis. Compos Struct., 62:123-8.

## A new quadrilateral delaminated composite plate element

**C. Fernández Casanova,**

Department of Continuum Mechanics and Theory of Structures, Universitat Politècnica de València and Universidad de Granada, Spain.

**J.L. Pérez Aparicio, M. Lázaro Navarro**

Department of Continuum Mechanics and Theory of Structures, Professor Universitat Politècnica de València, Spain.

### ABSTRACT

Structural studies to find defects (in particular delaminations) in composite plates are very prevalent in the Structural Health Monitoring field. The present work studies how delaminations change some dynamic properties. This is done through the design, implementation and validation of a novel plate finite element.

Classical lamination plate theory is used for this purpose, with Delamination considered in the kinematic equations through jump functions and additional degrees of freedom. From this model, a plate finite element is formulated, including the tangent stiffness and mass matrices in a very simple way. This element allows the introduction of  $n_d$  delaminations through its thickness. Classical *QMTC* and *DKQ* elements are used for the membrane and bending *Finite Element Method* formulation. The result is a simple quadrilateral element with  $5 + (5 \times n_d)$  degrees of freedom per node.

Firstly and to understand its performance, a cantilever beam is studied, for two composite configurations. A damage index is defined to compare pristine and delaminated configurations. Secondly, a composite beam and two composite plates are studied. As it is well known, delaminations are easier to detect on beams; only with a few modes delaminations longer than 5% of the length of the beam are detectable. Damage indexes of curvatures are the most indicative.

For plates, delaminations are classified into two types ("small" and "big" ones). For "big" ones (area greater than 1-2% of that of the plate) only a few modes are required. For "small", more modes are required. Damage indexes of curvatures are in this case not always the most indicative.

### 1. INTRODUCTION

Delamination or debonding of adjoining plies is one of the most frequent damage in composite structures. It can be originated by manufacturing or during service-life by fatigue or impact. The presence of delamination modifies the carrying capacity of the structure, leading to catastrophic consequences. Delamination is difficult to detect and developing efficient methods for its detection has been the object of several research lines in the last years.

Model based methods [1] have been developed to avoid the in-situ inspection of the structure. As it is well known, delamination produces changes in the structural properties, in particular in the dynamic ones. Stiffness and damping are modified and this is the reason for which several dynamic parameters such as frequencies, mode shapes, damping ratios, etc. have been studied in order to detect delamination location and extent.

## 2. DELAMINATION MODELS

A considerable quantity of models have been developed to investigate delaminations; a review of them can be found in [2]. In order to define a delaminated plate, it is necessary to define a plate behaviour and a delamination model. For the plate behaviour, the equivalent most common single layer theories are the *CLT*, *FSDT* and *HOT*. It is also possible to obtain a better approximation through the thickness with layerwise theories.

The most common way to model a delamination is using the “4 Regions Approach”. Another more interesting way to model delamination is to include its effect in the kinematic equations. Different authors have employed this technique through the use of jump functions with a Heaviside function. New degrees of freedom appear as a result of this assumption.

The main interest of this paper is about the effect of the delamination size on mode shapes, to study in a future work, inverse optimization algorithms for the location of delaminations. For this purpose, a simple *ESL* finite element without shear deformations is developed.

## 3. EQUATIONS

According to [3], the kinematic equations can be written as:

$$\begin{aligned} u(x,y,z) &= u_0(x,y) + \theta_{y0}(x,y)z + \sum_{r=1}^{n_d} [u_r(x,y) + \theta_{yr}(x,y)z] \cdot H(z-z_r) \\ v(x,y,z) &= v_0(x,y) + \theta_{xy0}(x,y)z + \sum_{r=1}^{n_d} [v_r(x,y) + \theta_{xr}(x,y)z] \cdot H(z-z_r) \quad (1) \\ w(x,y,z) &= w_0(x,y) + \sum_{r=1}^{n_d} [w_r(x,y)] \cdot H(z-z_r) \end{aligned}$$

where  $u, v$  and  $w$  are displacements,  $\theta_x$  and  $\theta_y$  are rotations;  $H$  is the Heaviside step function; the subscript 0 indicates mid-plane quantities and variables with subscript  $r$  are the new degrees of freedom describing the kinematic discontinuities across the  $r^{th}$  delamination. These new variables represent relative displacements and rotations between plies;  $n_d$  is the number of delaminations.

Using the kinematic equations (1), the constitutive equation of a laminate with  $n_d$  delaminations can be obtained:

$$\begin{bmatrix} \mathbf{N}_0 \\ \mathbf{N}_1 \\ \vdots \\ \mathbf{N}_{n_d} \\ \mathbf{M}_0 \\ \mathbf{M}_1 \\ \vdots \\ \mathbf{M}_{n_d} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \mathbf{A} & \mathbf{A}_1 & \cdot & \cdot & \mathbf{A}_{n_d} & \mathbf{B} & \mathbf{B}_1 & \cdot & \cdot & \mathbf{B}_{n_d} \\ \mathbf{A}_1 & \mathbf{A}_{11} & \cdot & \cdot & \mathbf{A}_{1n_d} & \mathbf{B}_1 & \mathbf{B}_{11} & \cdot & \cdot & \mathbf{B}_{1n_d} \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \mathbf{A}_{n_d} & \mathbf{A}_{1n_d} & \cdot & \cdot & \mathbf{A}_{n_d} & \mathbf{B}_{n_d} & \mathbf{B}_{1n_d} & \cdot & \cdot & \mathbf{B}_{n_d} \\ \mathbf{B} & \mathbf{B}_1 & \cdot & \cdot & \mathbf{B}_{n_d} & \mathbf{D} & \mathbf{D}_1 & \cdot & \cdot & \mathbf{D}_{n_d} \\ \mathbf{B}_1 & \mathbf{B}_{11} & \cdot & \cdot & \mathbf{B}_{1n_d} & \mathbf{D}_1 & \mathbf{D}_{11} & \cdot & \cdot & \mathbf{D}_{1n_d} \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \mathbf{B}_{n_d} & \mathbf{B}_{1n_d} & \cdot & \cdot & \mathbf{B}_{n_d} & \mathbf{D}_{n_d} & \mathbf{D}_{1n_d} & \cdot & \cdot & \mathbf{D}_{n_d} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \varepsilon_0 \\ \varepsilon_1 \\ \cdot \\ \cdot \\ \varepsilon_{n_d} \\ \kappa_0 \\ \kappa_1 \\ \cdot \\ \cdot \\ \kappa_{n_d} \end{bmatrix} \quad (2)$$

where  $\mathbf{A}_{rr} = \mathbf{A}_r$ ,  $\mathbf{B}_{rr} = \mathbf{B}_r$  and  $\mathbf{D}_{rr} = \mathbf{D}_r$  for  $r=1,2,..,n_d$ ;  $\mathbf{N}_0$  and  $\mathbf{M}_0$  are the resultant internal forces and moments of the laminate section and  $\mathbf{N}_r$  and  $\mathbf{M}_r$  the internal forces and moments of the partial section (above the  $r^{th}$  ply). New degrees of freedom entail new internal forces/moments and strains.

### 3. FEM

From the constitutive equation of the delaminated composite, the stiffness matrix and mass matrix can be obtained. The resulting element is a 4-node quadrilateral element, with 10 d.o.f. per node. Classical *QMTC* [4] and *DKQ* [5] formulations are employed for the membrane and bending problem, respectively.

### 4. NUMERICAL EXAMPLES

Firstly and to illustrate the delamination effect, 2 composite cantilever beams are analyzed. They are modeled with the new plate element.

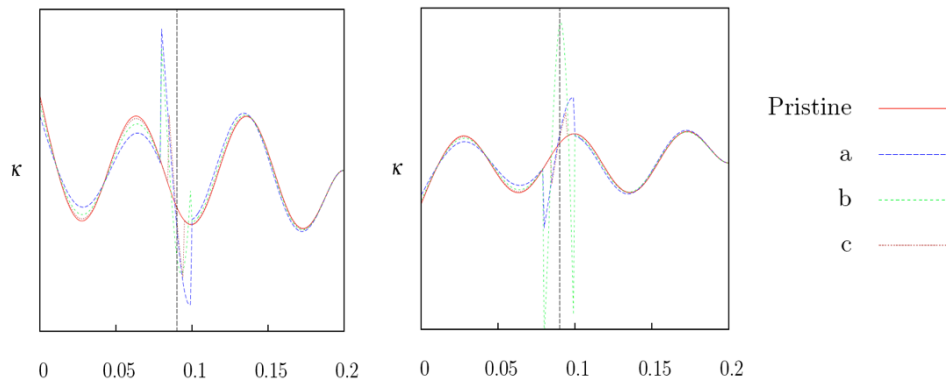
In both cases the beam dimensions are 0.20 x 0.02 m. The delaminated configuration can adopt 4 possibilities as described in table 1. The middle point of the delamination is always in the coordinate  $x = 0.45 L$ .

Case	Delamination size (m)	Position
Pristine	-	-
a	0.02 m (10%)	Centered
b	0.02 m (10%)	Between plies 3-4
c	0.01 (5%)	Centered
d	0.004 (2%)	Centered

**Table 1. Delamination types for composite beams.**

The properties of the ply for all the examples are:  $E_x = 150$ ,  $E_y = 11.5$ ,  $G_{xy} = 5$  GPa,  $\nu = 0.42$ ,  $\rho = 1560$  kg/m<sup>3</sup>. The ply thickness is  $t_p = 0.2$  mm.

The first laminate is a 12-layer  $[0\ 90]_{3s}$  and the second a 12-layer  $[0\ 90\ 45\ -45\ 0\ 90]_s$ . For both laminates a few eigenmodes are obtained. In figure 1, the eigenvector of the curvatures of the 6th mode is plotted. The pristine configuration is represented by the continuous line. The figure of the left is for  $[0\ 90]_{3s}$  and the figure of the right corresponds to  $[0\ 90\ 45\ -45\ 0\ 90]_s$ . It is interesting to see how the stacking sequence has very noticeably influences on the response inside the delaminated zone. But outside this zone, centered delaminations always induce more differences. Size delaminations less than 5% of the length of the beam are not detectable with a few modes.



**Fig. 1. Mode 6 of curvatures of two laminates for beams.**

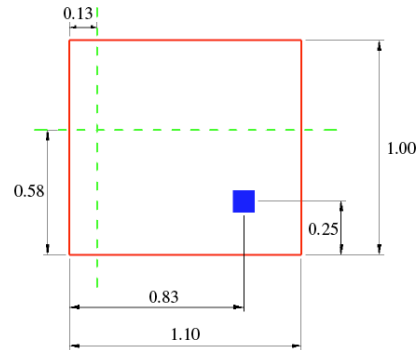
As it is well known, a damage index for the curvatures is the best indicator in beams. In table 2 the damage indexes of both beams are represented for the first 6 modes.

For plates it is necessary to define two types of delaminations. The “big” ones are those with an area bigger than 1% of the area for the plate. The “small” ones are those with an area less than 1%. Another consideration is that the information is only obtained in two sections of the plate, as figure 2 shows. The delamination sizes can be seen in Table 3.

	$[0\ 90]_{3s}$				$[0\ 90\ 45\ -45\ 0\ 90]_s$			
	$\kappa_v(a)$	$\kappa_v(b)$	$\kappa_v(c)$	$\kappa_v(d)$	$\kappa_v(a)$	$\kappa_v(b)$	$\kappa_v(c)$	$\kappa_v(d)$
DI 1	9.15	4.24	3.24	0.83	7.06	3.81	2.35	0.61
DI 2	9.53	5.43	3.32	0.83	7.5	14.79	2.46	0.6
DI 3	34.61	15.93	10.2	3.28	26.42	17.29	7.62	2.33
DI 4	22.43	14.72	10.72	2.62	18.38	39	7.98	1.89
DI 5	51.51	29.52	15.24	4.95	39.46	65.78	11.65	3.54
DI 6	59.85	43.6	18.9	6.04	48.7	136.99	14.28	4.43

**Table 2. Damage indexes of curvatures of the composite beams.**





**Fig. 2. Sections where eigenvectors are obtained in the plate.**

Case	Delamination size(m x m)	Position	Type
a	0.144 x 0.144	Centered	Big
b	0.188 x 0.188	Centered	Big
c	0.11 x 0.11	Centered	Big
d	0.088 x 0.08	Centered	Small
e	0.066 x 0.06	Centered	Small
f	0.044 x 0.04	Centered	Small

**Table 4. Delamination types for composite beams.**

For plates, only the case of the first laminate and centered delaminations is presented. This is due to the fact that centered delaminations always present more differences outside the delaminated area, as it was shown for the case of beams. The eigenmodes are different for both laminates, but the damage indexes are of the same order. One important difference with respect to the case of beams is that depending on the mode and section considered, the damage index of curvatures is not always the best.

First, the case of “big” delaminations is presented. Figure 3 plots the second eigenvector of the displacements and curvatures. The section studied is  $x=0.13 L$ . It is important to note that for this case, the biggest differences appear in the eigenvector of displacements and not in the eigenvector of curvatures. This is because of the 2D characteristic of the plate. On the other hand, in the figure 4 corresponding to the section  $y=0.58 L$ , the largest differences appear in the curvatures. If the delamination is “small” higher modes are required. In figure 5 the eigenvector of displacements and curvatures of mode 18 are plotted.

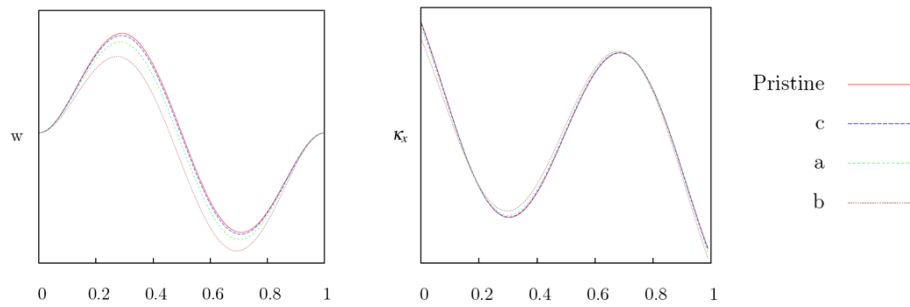
In both cases, centered delaminations have the largest damage indexes. Table 4 and 5 present these results.

	w(a)	w(b)	w(c)	$\kappa_v(a)$	$\kappa_v(b)$	$\kappa_v(c)$
DI2 ( $x=0.13L$ )	8.18	21.68	2.13	22.05	55.35	5.84
DI2 ( $x=0.58L$ )	6.42	17.86	1.62	2.37	6.75	0.59

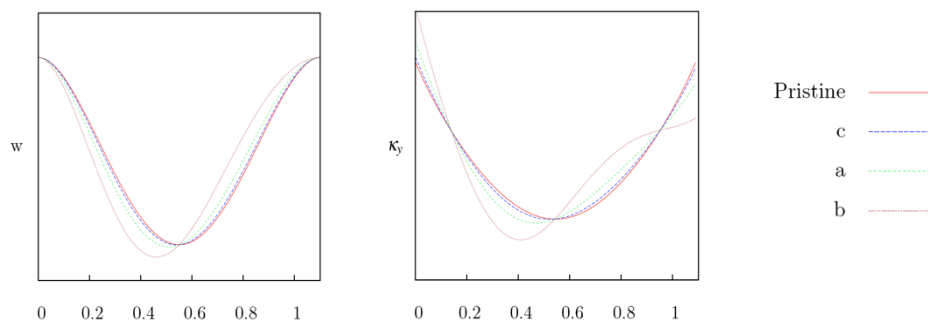
**Table 4. Damage index in section  $x=0.13 L$  and  $y=0.58 L$ . Mode 2.**

	w(c)	w(d)	w(e)	w(f)	$\kappa_y(c)$	$\kappa_y(d)$	$\kappa_y(e)$	$\kappa_y(f)$
DI18	19.37	7.05	2.17	0.41	107.57	34.19	10.52	1.99

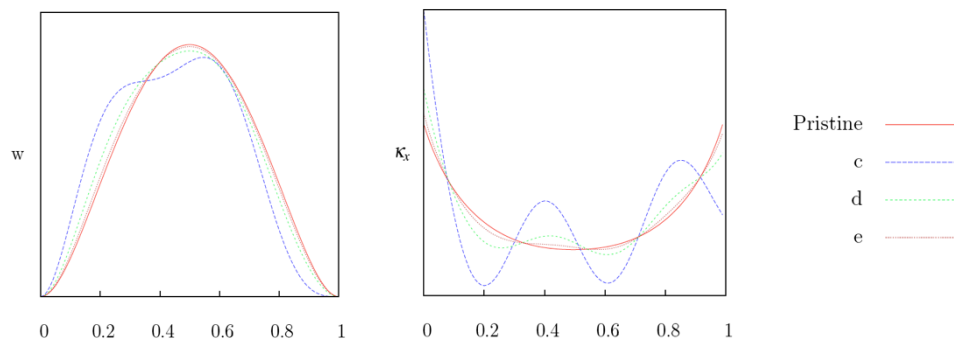
**Table 5. Damage index in section  $x=0.13$  L. Mode 18.**



**Fig. 3. Section  $x=0.13$  L. Eigenvector of displacements and curvatures. Mode 2.**



**Fig. 4. Section  $y=0.58$  L. Eigenvector of displacements and curvatures. Mode 2.**



**Fig. 5. Section  $x=0.13$  L. Eigenvector of displacements and curvatures. Mode 18.**

## 5. CONCLUSIONS

In this paper, a 4-node quadrilateral *ESL* finite element without shear deformation that represents a delaminated composite is developed. Based on a simple kinematic assumption, its formulation is described for a composite with multiple delaminations. Stiffness and mass matrices are developed very easily with this kinematic assumption.

Firstly and to understand its performance, a cantilever beam is studied for two composite configurations, and a damage index is defined to compare pristine and delaminated configurations. For beams the curvature damage index is the most indicative and only with a few modes, delamination seems to be detectable.

Secondly, two composite plates are studied. In these cases, the capability of detection is smaller since the changes in the eigenfrequencies are practically zero. Therefore, curvatures not always are better than displacements to obtain damage indexes.

Two types of delamination are studied for each plate; for “big” delaminations, a few modes seem to be enough to detect delamination, but for “small” ones higher modes are required.

## ACKNOWLEDGEMENTS

This work was partially supported by the Grants MICINN BIA-2008-00522, Excelencia Junta Andalucía P08-TEP-3641, MCyT DPI 2002-04472-C02 and the Movilidad Investigación UPV2010.

## REFERENCES

- ZOU, Y., TONG, L., STEVEN, G.P. (2000). “Vibration-based model-dependent damage (delamination) identification and health monitoring for composite structures - A review”, *journal of sound and vibration*, 230(2): 357–378, issn 0022-460X.
- DELIA, C.N. AND SHU, D. (2007). “Vibration of delaminated composite laminates: A review”, *applied mechanics reviews*, 60(1-6): 1–20, issn 0003-6900.
- SARAVANOS, D.A. AND HOPKINS, D.A. (1996) “Effects of delaminations on the damped dynamic characteristics of composite laminates: analysis and experiments”, *journal of sound and vibration*, 192(5): 977–993, issn 0022-460x.
- DVORKIN, E.N. AND VASSOLO, S.L. (1989) “A quadrilateral 2-D finite element based on mixed interpolation of tensorial components”, *Engineering Computing*, 6: 217–24.
- BATOZ, J.L. AND BENTAHAR, M. (1982). “Evaluation of a new quadrilateral thin plate bending element”, *international journal for numerical methods in engineering*, 18(11): 1655–1677.



## Aplicación del método de fuerzas Integrado Dual en laminados composites

I. Adarraga, M.A. Cantera, J. M. Romera, F. Mujika

Departamento de Ingeniería Mecánica, Universidad del País Vasco, España.

### RESUMEN

En este estudio se muestra la utilización del método de las fuerzas integrado dual aplicado al Método de los Elementos Finitos (MEF) y su aplicación en laminados composites. El Método de Fuerzas Integrado Dual, IFMD, es un método desarrollado por S. N. Patnaik, en el que para su formulación se tienen en cuenta las ecuaciones de equilibrio y las de compatibilidad de las deformaciones, obtenidas éstas a partir del principio del trabajo virtual complementario.

Tras una descripción del método, se analiza el comportamiento de un laminado composite apoyado en sus cuatro extremos. Para ello, se aplica este método para obtener la matriz de rigidez de un elemento placa rectangular de cuatro nodos.

Con este elemento se ha realizado el análisis de una placa rectangular apoyada en sus extremos y con una carga puntual en el centro. Este análisis se ha realizado suponiendo diferentes ángulos de inclinación de la fibra: 0°, 45° y 90°.

### 1. INTRODUCCIÓN

El método de la rigidez en elementos finitos puede interpretarse como una forma aproximada de resolver las condiciones de equilibrio, derivadas éstas del principio de los trabajos virtuales. En el método de la rigidez la ecuación de gobierno es

$$[K]\{x\} = \{P\} \quad (1)$$

En el método de las fuerzas integrado, en cambio, además de las condiciones de equilibrio, se tienen en cuenta también las condiciones de compatibilidad de las deformaciones, derivadas éstas del principio del trabajo virtual complementario. Estas condiciones de compatibilidad añadidas a las condiciones de equilibrio proporcionan la ecuación de gobierno del método de las fuerzas integrado dual (PATNAIK, 2004).

$$[K_{ifmd}]\{x\} = \{P\} \quad (2)$$

### 2. MÉTODO DE FUERZAS INTEGRADO DUAL (IFMD)

Las ecuaciones del IFMD para un elemento continuo discretizado en elementos finitos se obtienen a partir del principio del trabajo virtual (3) y del trabajo virtual complementario (4),

$$\int_v \{\delta \varepsilon\}^T \{\sigma\} dv = \{\delta a^i\}^T \{P^i\} \quad (3)$$

$$\int_v \{\delta \sigma\}^T \{\varepsilon\} dv = \{\delta P^i\}^T \{a^i\} \quad (4)$$

En los que  $\{a^i\}$  y  $\{P^i\}$  son los vectores de desplazamientos y de fuerzas nodales respectivamente. Con los desplazamientos nodales, se conocen los desplazamientos en cualquier punto del elemento, (OÑATE, E., 1995)

$$\{u\} = [N] \{a^i\} \quad (5)$$

Donde [N] es la matriz de funciones de interpolación de desplazamientos. A partir de los desplazamientos nodales se conocen también las deformaciones en el elemento,

$$\{\varepsilon\} = [L][N] \{a^i\} = [B] \{a^i\} \quad (6)$$

Donde [L] es la matriz de operadores diferenciales y [B] es la matriz de forma. Una vez obtenidas las deformaciones se pueden conocer las tensiones en cualquier punto del elemento,

$$\{\sigma\} = [S] \{\varepsilon\} \quad (7)$$

Donde [S] es la complianza. Por otra parte, podemos obtener también las tensiones en el elemento a partir de unas fuerzas internas independientes  $\{F\}$  ligadas a cada elemento (KALJEVIC, I, et al, 1996),

$$\{\sigma\} = [Y] \{F\} \quad (8)$$

En el que [Y] es la matriz de funciones de interpolación de fuerzas que satisfacen las ecuaciones de equilibrio. Sustituyendo las expresiones (6) y (8) en el principio del trabajo virtual (3) tenemos,

$$\int_v \{\delta a^i\}^T [B]^T [Y] \{F\} dv = \{\delta a^i\}^T \{P^i\} \quad (9)$$

Como  $\{\delta a^i\}$  son magnitudes arbitrarias y  $\{F\}$  magnitudes independientes, pueden extraerse de la integral de volumen,

$$\{\delta a^i\}^T \left( \int_v [B]^T [Y] dv \right) \{F\} = \{\delta a^i\}^T \{P^i\} \quad (10)$$

Al ser  $\{\delta a^i\}^T$  magnitudes independientes,

$$\left( \int_v [B]^T [Y] dv \right) \{F\} = \{P^i\} \quad (11)$$

Esta expresión es la ecuación de equilibrio,

$$[E] \{F\} = \{P^i\} \quad (12)$$

La integral de volumen es la matriz de equilibrio [E], que relaciona las fuerzas externas aplicadas sobre los nodos,  $\{P^i\}$ , con las fuerzas internas independientes ligadas a los elementos  $\{F\}$ .

$$[E] = \int_v [B]^T [Y] dv \quad (13)$$

Ahora, sustituyendo las expresiones (7) y (8) en el principio del trabajo virtual complementario (4), tenemos

$$\int_v \{\delta F\}^T [Y]^T [S] [Y] \{F\} dv = \{\delta F\}^T [E]^T \{a^i\} \quad (14)$$

Al igual que en (9), se pueden extraer  $\{\delta F\}$  y  $\{F\}$  de la integral de volumen,

$$\left( \int_v [Y]^T [S] [Y] dv \right) \{F\} = [E]^T \{a^i\} \quad (15)$$

Donde la integral de volumen es la matriz de flexibilidad  $[G]$  del elemento (ROBINSON, J, 1973).

$$[G] \{F\} = [E]^T \{a^i\} \quad (16)$$

Despejando en la expresión (15) el vector de fuerzas independientes  $\{F\}$

$$\{F\} = [G]^{-1} [E]^T \{a^i\} \quad (17)$$

Multiplicando en ambos lados de dicha expresión por la matriz  $[E]$  de equilibrio se tiene,

$$[E] \{F\} = [E] [G]^{-1} [E]^T \{a^i\} \quad (18)$$

En el que el primer término corresponde al vector de fuerzas externas aplicadas en los nodos,  $\{P^i\}$  de la ecuación (12).

$$\{P^i\} = [E] [G]^{-1} [E]^T \{a^i\} \quad (19)$$

Así tenemos por tanto una expresión en la que se relacionan las fuerzas externas con los desplazamientos nodales, esto es, la ecuación de gobierno IFMD, (PATNAIK, S.N., 1986) cuyo aspecto es idéntico a la ecuación de gobierno del método de la rigidez.

$$[K]_{ifmd} \{a^i\} = \{P^i\} \quad (20)$$

Y la matriz de rigidez del elemento es,

$$[K]_{ifmd} = [E] [G]^{-1} [E]^T \quad (21)$$

### 3. ELEMENTO PLACA DE 4 NODOS

Se muestran a continuación la aplicación del IFMD en un elemento laminado de 4 nodos.

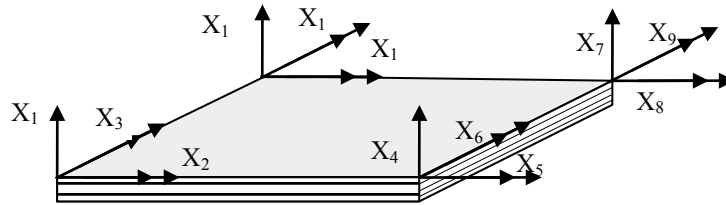


Fig. 1. Elemento placa de 4 nodos

### 3.1 Laminado apoyado en los cuatro extremos. Ángulo de inclinación de las fibras $0^\circ$ , $45^\circ$ y $90^\circ$

A continuación se aplica el método IFMD para obtener la matriz de rigidez de un elemento laminado rectangular de cuatro nodos y con diferentes ángulos de inclinación de la fibra en sus láminas (GIBSON, R.F., 1994). Con este elemento se ha realizado el análisis de una placa apoyada en sus cuatro extremos con una carga puntual de 40N en el centro.

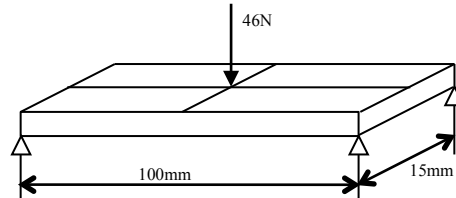
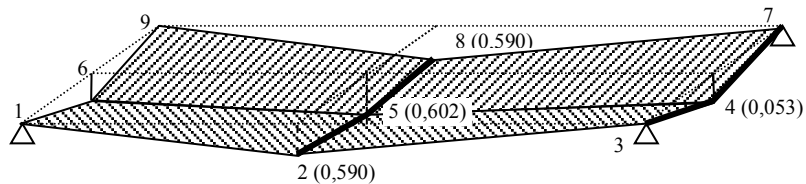
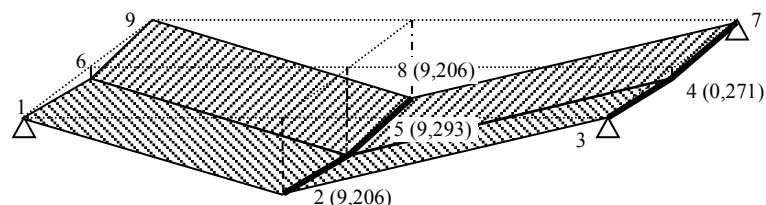


Fig. 2. Placa en voladizo con dos cargas puntuales.

En la figura 3 se pueden ver los desplazamientos obtenidos del análisis IFMD en el caso de  $0^\circ$  de ángulo de inclinación de las fibras.

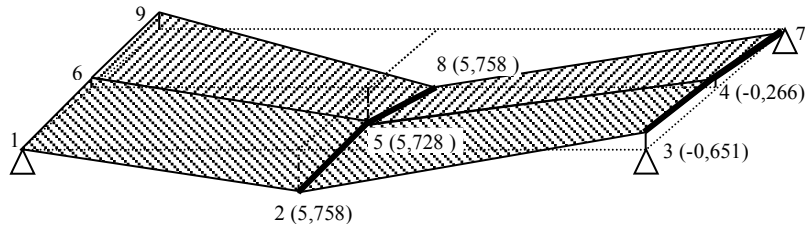
Fig. 3. Desplazamientos de la placa,  $0^\circ$ , en mm.

En la figura 4 se muestran las deformaciones obtenidas esta vez para  $90^\circ$ .

Fig. 4. Desplazamientos de la placa con  $90^\circ$ , en mm.

En la figura 5 se muestran las deformaciones obtenidas para  $45^\circ$ .





**Fig. 5. Desplazamientos de la placa con 45°, en mm.**

En la tabla 1 se muestran los desplazamientos obtenidos en los nudos de la línea central o línea de carga para 0°, 90° y 45° y se muestra una comparación con los obtenidos mediante una aproximación analítica (MUJICA, F. et al, 2003).

w(mm)	IFMD			Aprox. analítica		
	2	5	8	2	5	8
0°	0,590	0,602	0,590	0,569	0,571	0,569
90°	9,206	9,293	9,206	9,400	9,398	9,400
45°	5,736	5,697	5,736	5,758	5,728	5,758

**Tabla 1. Desplazamientos en línea central, en mm.**

En la tabla 2 se muestran los desplazamientos obtenidos en los nudos de la línea lateral para 0°, 90° y 45°.

w(mm)	IFMD			Aprox. analítica		
	7	4	3	7	4	3
0°	0	0,053	0	0	0,002	0
90°	0	0,271	0	0	0,283	0
45°	0	- 0,266	- 0,651	0	- 0,318	- 0,646

**Tabla 2. Desplazamientos en línea lateral, en mm.**

#### 4. CONCLUSIONES

Se ha obtenido la formulación de un elemento laminado composite y dicha formulación se ha aplicado a una placa apoyada con una carga puntual en el centro, para diferentes ángulos de orientación de las fibras.

#### REFERENCIAS

- GIBSON, R.F. (1994). Principles of composite material mechanics. McGraw-Hill.
- KALJEVIC I, PATNAIK SN, HOPKINS DA (1996). Three dimensional structural analysis by the integrated force method. Computers and Structures.
- MUJICA, F. AND MONDRAGÓN, I. (2003). On the displacement Field for unidirectional Off-Axis Composites in 3-Point Flexure – Part 1: Analytical Approach. Journal of Composite Materials.
- OÑATE, E. (1995). Cálculo de Estructuras por el Método de Elementos Finitos” Centro Internacional de Métodos Numéricos en Ingeniería.

- PATNAIK SN, NAGRAJ MS. (1987) Analysis of continuum by the integrated force method. *Computers and Structures*, 26, pp.899-905.
- PATNAIK, S.N. ET AL.( 2004). Integrated Force Method Solution to Indeterminate Structural Mechanics Problems. National Aeronautics and Space Administration .
- PATNAIK, S.N., CORONEOS RM., HOPKINS DA. (2000). Compatibility conditions of structural mechanics. *International Journal of Numerical Methods in Engineering*, Vol 47pp 685-704.
- PATNAIK, S.N.et al (1992). Improved accuracy for finite element structural analysis via a New integrated force method. NASA technical paper 3204.
- PATNAIK, S.N.et al (2007), Compatibility Conditions in Theory of Solid Mechanics (Elasticity, Structures, and Design Optimization), National Aeronautics and Space Administration.
- ROBINSON, J (1973).Integrated Theory of finite element methods. Wiley & Sons
- ROMERA, J.M, ADARRAGA,I. CANTERA, M.A AND MUJICA, F.(2010). Numerical analysis of displacement and stress fields of off-axis composites in three-point flexure. *Journal of Composite Materials*.

## **Inicio y crecimiento de grietas de interfase entre fibra y matriz en un grupo de fibras sometido a cargas transversales**

**L. Távara, V. Mantič, E. Graciani, F. París**

Grupo de Elasticidad y Resistencia de Materiales

Escuela Técnica Superior de Ingeniería, Universidad de Sevilla

### **RESUMEN**

En el presente estudio numérico se caracteriza el inicio y crecimiento de despegues en la interfase entre fibra y matriz en un grupo de fibras sometido a cargas transversales, ampliando los resultados obtenidos por los autores en trabajos previos en los que se analizaba una única fibra aislada. Se considera un problema simplificado en relación a una lámina unidireccional real, con tres fibras embebidas en una matriz cuyas dimensiones externas son mucho más grandes que el radio de las fibras. El objetivo es predecir por un lado las cargas de fallo (cargas críticas) para un pequeño grupo de fibras, y por otro lado los ángulos de crecimiento inestable de los despegues correspondientes a estas cargas críticas.

### **1. INTRODUCCIÓN**

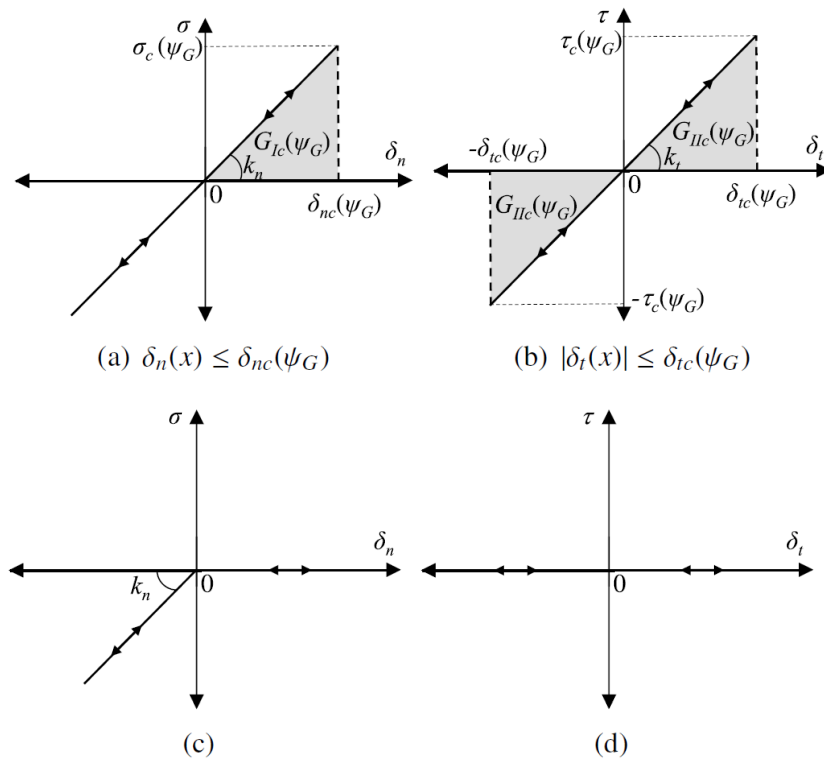
Uno de los mecanismos de rotura más comunes en láminas unidireccionales de materiales compuestos ante la aplicación de cargas en la dirección perpendicular a las fibras es el denominado fallo de la matriz o fallo entre fibras. Este mecanismo se caracteriza por la aparición de despegues en las interfases entre las fibras y la matriz cuando está dominado por cargas de tracción. La conexión entre los despegues iniciales en las interfases y la macrogrieta final pasa por el crecimiento de estos despegues, convertidos en grietas de interfase, a lo largo de las propias interfases, su desvío posterior para internarse en la matriz, y la coalescencia final de las grietas provenientes de distintas interfases (París et al. 2007, Távara et al. 2009, Távara 2010, Távara et al. 2011).

El problema de tres inclusiones circulares (2D) o cilíndricas (3D) inmersas en una matriz elástica sometida a una carga uniaxial transversal es estudiado numéricamente. El modelo numérico utilizado en este estudio se basa en el Método de los Elementos de Contorno junto con el modelo de interfase elástica lineal-frágil (Távara 2010, Távara et al. 2011). El modelo de interfase elástica lineal-frágil (interfase débil) con una ley de comportamiento elástica lineal-frágil para modo mixto de fractura ha demostrado ser útil para estudiar y caracterizar el comportamiento de la interfase entre fibra y matriz (Távara et al. 2011). En este modelo se considera una (posiblemente ficticia) interfase, una capa fina de material entre dos materiales adyacentes, representada mediante una distribución continua de muelles de rigidez adecuada. La rotura de estos muelles, que trabajan con tensiones normales y tangenciales, está controlada por una ley de comportamiento elástica lineal-frágil que se presenta en este trabajo. Aunque

estrictamente hablando no tiene que existir ninguna interfase (o adhesivo) entre la fibra y la matriz, se supone que el comportamiento real de la interfase fibra-matriz puede ser descrito razonablemente en el marco del modelo presente de interfase débil.

## 2. INTERFASE ELÁSTICA LINEAL - FRÁGIL

En este apartado se presentan brevemente las características más importantes del modelo interfase elástica lineal-frágil. Es destacable mencionar que se ha probado que el comportamiento de la interfase fibra-matriz en un material compuesto puede describirse razonablemente por medio del modelo de interfase elástica lineal – frágil (Távora 2010, Távora et al. 2011) implementado en un código basado en el Método de los Elementos de Contorno (MEC).



**Fig. 1. Ley elástica lineal-frágil en la interfase sin daño: (a) normal y (b) tangencial. Ley elástica lineal-frágil en la interfase rota: (c) normal y (d) tangencial.**

La distribución continua de muelles que modela la interfase es gobernada por una ley elástica lineal-frágil, escrita para un punto  $x$  de la interfase de la siguiente forma, y mostrada también en la Fig. 1:

$$\begin{aligned}
 \text{Interfase Elástica Lineal} \quad & \begin{cases} \sigma(x) = k_n \delta_n(x) \\ \tau(x) = k_t \delta_t(x) \end{cases} \quad \begin{matrix} \delta_n(x) \leq \delta_{nc}(\psi_G(x)) \\ |\delta_t(x)| \leq \delta_{tc}(\psi_G(x)) \end{matrix} \quad y \quad (1) \\
 \text{Interfase rota} \quad & \begin{cases} \sigma(x) = \begin{cases} 0 & \delta_n(x) > 0 \\ k_n \delta_n(x) & \delta_n(x) \leq 0 \end{cases} \\ \tau(x) = k_t \delta_t(x) \end{cases} \quad (2)
 \end{aligned}$$

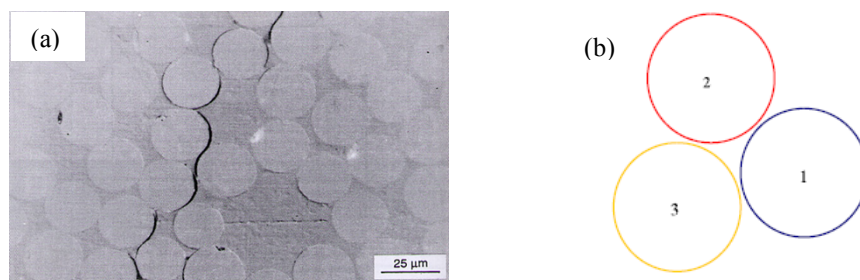
donde  $\sigma(x)$  y  $\tau(x)$  son, respectivamente, las tensiones normales y tangenciales en la capa elástica,  $\delta_n(x)$  y  $\delta_t(x)$  son, respectivamente, los desplazamientos relativos normales y tangenciales entre puntos opuestos de la interfase.  $\delta_n(x)$  y  $\delta_t(x)$  también son considerados como los valores de la apertura y el deslizamientos entre las superficies de la interfase.  $k_n$  y  $k_t$  son las rigideces normales y tangenciales de la distribución de muelles.

Es importante notar que los valores críticos  $\sigma_c(\psi_G)$ ,  $\tau_c(\psi_G)$ ,  $\delta_{nc}(\psi_G)$  y  $\delta_{tc}(\psi_G)$  son funciones del ángulo que define la mixticidad del modo de fractura  $G$  en un punto de la interfase. Por ello, es posible obtener diferentes valores de estas variables críticas en diferentes puntos de la interfase. Un extensa explicación del modelo se puede encontrar en Távara (2010) y Távara et al. (2011).

### 3. MODELO MULTIFIBRA

El modelo de Interfase Elástica Lineal-Frágil (IELF) ha probado ser un modelo adecuado para describir el comportamiento de la interfase entre fibra y matriz, tal y como se ha mostrado en trabajos previos donde se ha estudiado un modelo de fibra única inmerso en una matriz muy grande (Távara 2010, Távara et al. 2011).

Sin embargo, en los materiales compuestos reales las fibras están inmersas en la matriz formando conjuntos de inclusiones cilíndricas. Por tanto, la interacción entre las fibras así como las distancias entre ellas juegan un papel importante en la aparición y propagación de grietas de interfase, ver Fig. 2(a). En este trabajo se presenta un estudio inicial de este problema con la finalidad de ilustrar y comprobar las capacidades del código MEC y la formulación de IELF. Tres fibras inmersas en una matriz continua fueron modelados usando la formulación de IEFL, ver Fig. 2(b).



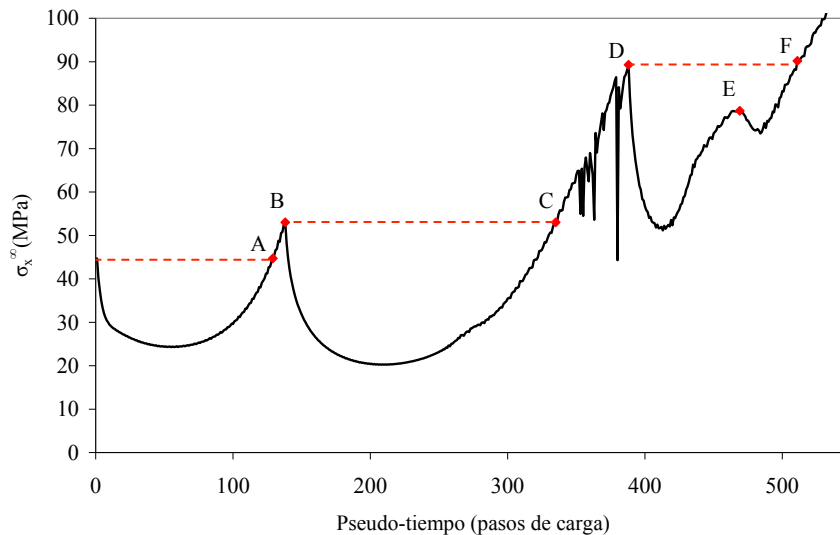
**Fig. 2. (a) Ejemplo de una distribución típica de fibras de vidrio en un material compuesto vidrio - epoxi. (b) Modelo multifibra estudiado usando el MEC**

Para el presente estudio se ha elegido un sistema bimaterial típico entre los materiales compuestos reforzados con fibras: fibra de vidrio y matriz epoxi. Las propiedades de estos materiales se detallan en la Tabla 1.

El modelo del MEC realizado consistió en tres inclusiones circulares con  $7.5 \mu\text{m}$  de radio dentro de un cuadrado de  $1\text{mm}$  lado. Se utilizaron dos mallas uniformes de 360 elementos para modelar cada interfase entre las fibras y la matriz, (siendo el ángulo polar del elemento igual a  $1^\circ$ ) y 32 elementos para la discretización del contorno externo de la matriz. Las propiedades de la interfase consideradas fueron  $G_{lc} = 2 \text{ Jm}^{-2}$ ,  $\bar{\sigma}_c = 90 \text{ MPa}$ ,  $k_n/k_t = 4$ .

Material	Coeficiente de Poisson, $\nu$	Modulo de Young, E
Matriz epoxi	$\nu_m = 0.33$	$E_m = 2.8 \text{ GPa}$
Fibra de vidrio	$\nu_f = 0.22$	$E_f = 71 \text{ GPa}$

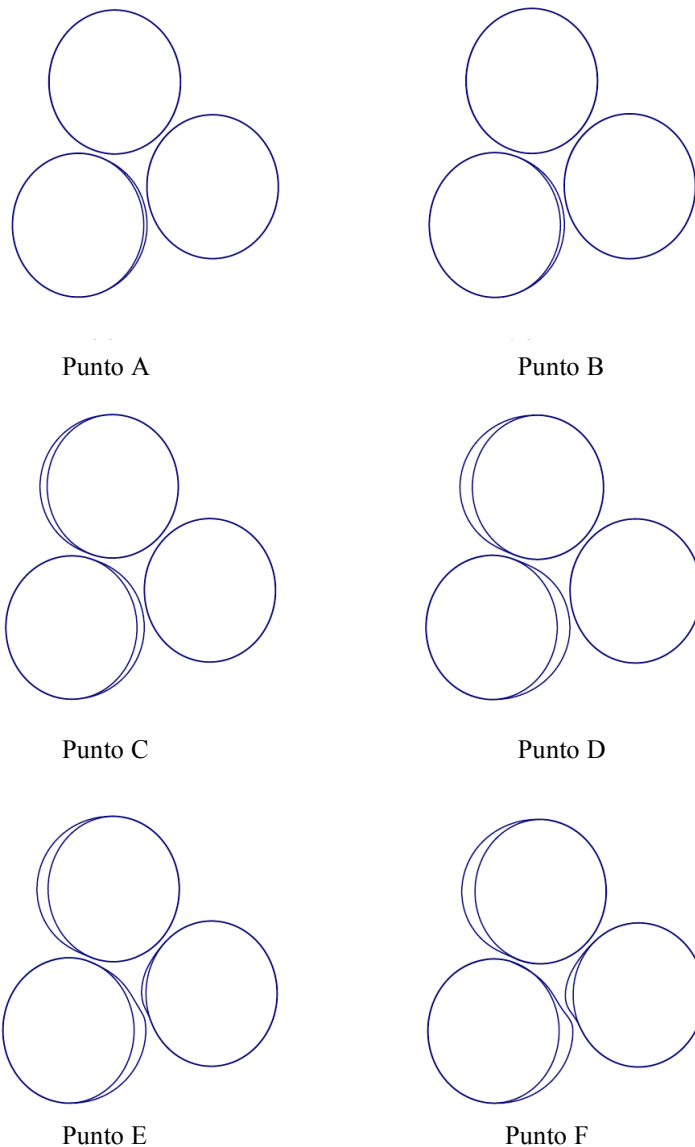
**Tabla 1. Las propiedades elásticas de la matriz y la fibra.**



**Fig. 3. Resultados del MEC: carga aplicada respecto al pseudo-tiempo (pasos de carga) en el modelo multifibra.**

Los resultados obtenidos se presentan en las Figs. 3 y 4. Como se puede observar en estas figuras, el inicio del daño en el modelo multifibra viene caracterizado por la aparición de una grieta de interfase y su crecimiento inestable, de manera similar a lo que sucedía en el modelo unifibra (Távora 2010, Távora et al. 2011). Tras la aparición y un crecimiento inestable de la grieta inicial, que termina en el punto A de la Fig. 3, esta grieta crece de forma estable, se necesita incrementar la carga para llegar al punto B. Posteriormente aparece un nuevo despegue en una inclusión diferente que crece de forma inestable hasta el punto C, y después de forma estable hasta alcanzar el punto D de la Fig. 3. Es importante comentar la presencia de un comportamiento “artificial” (caídas casi verticales en la carga aplicada) entre los puntos C y D, debido a que algunos puntos de las interfaces entran en contacto y también por que en realidad el crecimiento se produce en ambas grietas simultáneamente, mientras que el modelo sólo permite

crecer una de ellas en cada instante. Entre el punto D y el punto F aparece un tercer crecimiento inestable, asociado a la aparición del despegue en la tercera fibra. Aunque el modelo es capaz de representar mas despegues entre las interfases de fibra y matriz después del punto F, el comportamiento real del sistema vendría dado por un cambio brusco en la orientación de propagación de las grietas de interfase que produciría que las grietas se propaguen a través de la matriz. Finalmente las grietas se unen formando una macro grieta. De hecho es posible que el comportamiento real no alcance el punto D.



**Fig. 4. Deformadas del modelo MEC obtenidas en los diferentes pasos de carga mostrados en la Fig. 3**

En la Fig. 4, se presentan las diferentes deformadas de la malla del MEC obtenidas en los diferentes puntos marcados en la Fig. 3. En esta figura se puede observar claramente la evolución de las grietas que aparecen en esos momentos. Aunque, estos resultados son preliminares, se ha podido mostrar claramente la capacidad de la herramienta numérica desarrollada para captar mecanismos despegue más complejos en un conjunto de fibras.

#### 4. CONCLUSIONES

En el presente trabajo se hace uso del modelo de Interfase Elástica Lineal-Frágil (IELF) por medio de una distribución continua de muelles para el análisis del problema de despegues entre fibra y matriz en un grupo de fibras en un material compuesto.

Específicamente, empleando este modelo se ha caracterizado el despegue inicial y posterior crecimiento de grietas de interfase en un conjunto de 3 inclusiones circulares que están sometidas a cargas transversales de tracción. Se han asumido propiedades de un material compuesto común (fibra de vidrio/matriz epoxi) y el problema se ha resuelto usando un código basado en el Método de los Elementos de Contorno.

De los resultados numéricos se puede observar que tras alcanzar el valor de carga que produce el primer despegue el crecimiento de esta grieta se torna inestable. Este fenómeno de inestabilidad es llamado “snap-through” y es similar al observado por los autores en trabajos previos donde se modeló el problema de fibra única.

Finalmente se ha mostrado que se dispone de herramienta numérica que tiene la capacidad de seguir los mecanismos despegue en un conjunto de fibras. Este trabajo servirá de base para un estudio más detallado y paramétrico del problema en cuestión.

#### AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer la financiación de este trabajo por los proyectos TRA2006-08077 y MAT2009-14022 del Ministerio de Ciencia e Innovación y los Proyectos de Excelencia TEP-1207, TEP-2045 y TEP-4051 de la Junta de Andalucía.

#### REFERENCIAS

PARÍS F., CORREA E. Y MANTIČ V. (2007). Kinking of transverse interface cracks between fiber and matrix. *Journal of Applied Mechanics*, 74, pp. 703–716.

TÁVARA L. (2010). Damage initiation and propagation in composite materials. Boundary element analysis using weak interface and cohesive zone models. *PhD Thesis - Universidad de Sevilla*. ISBN: 978-84-693-7878-6. 2010.

TÁVARA L., MANTIČ V., GRACIANI E., CAÑAS J. Y PARÍS F. (2009). Caracterización de inicio y crecimiento de grietas de interfase entre fibra y matriz bajo cargas transversales usando el modelo de interfase débil. *COMATCOMP' 09 - V International Conference on Science and Technology of Composite Materials October 7th-9th 2009, Donostia - San Sebastian, Spain*.

TÁVARA L., MANTIČ V., GRACIANI E. Y PARÍS F. (2011). BEM analysis of crack onset and propagation along fiber-matrix interface under transverse tension using a linear elastic-brittle interface model. *Engineering Analysis with Boundary Elements*, 35, pp. 207-222.



## **Generación de modelos de elementos finitos parametrizados de probetas con agujero descubierto.**

**E. Martín, P. Maimí, A. Turon, E.V. González, L. Marín**

Análisis y Materiales Avanzados para el Diseño Estructural (AMADE), Dept.  
Ingeniería Mecánica y Construcción Industrial, Universitat de Girona, España

### **RESUMEN**

El estudio del comportamiento de una probeta con agujero descubierto (“open hole”) es un tema de actualidad, puesto que se aplica en una gran variedad de diseños y estructuras. Sin embargo, la dificultad de simular el comportamiento de los composites causa que actualmente las estrategias básicas para abordar el estudio de probetas open hole de material compuesto presenten carencias, ya sea al no contemplar la delaminación o al no tener implementado un correcto modelo de daño intralaminar. En este estudio se explora una herramienta que permite analizar el comportamiento del composite con el máximo detalle en la mesoescala y se compara con resultados bibliográficos, con lo que se comprueba que los resultados obtenidos representan de una manera muy aproximada al comportamiento real del material.

### **1 INTRODUCCIÓN**

El estudio de los materiales compuestos de matriz polimérica y fibras continuas es de gran relevancia en la investigación de uso y caracterización de materiales, debido a su alta resistencia mecánica y su baja densidad y exposición a la corrosión. La aplicación de estos materiales en probetas de agujero descubierto (“open hole”), más concretamente, añade al interés de la investigación, un factor de diseño, debido a su posibilidad, tanto de crear uniones atornilladas como de poder crear conductos, con diversas aplicaciones, desde el paso de cables de una zona a otra, hasta conductos por los que acceder a zonas que puedan requerir un mantenimiento periódico. La caracterización de estos materiales, sin embargo, resulta difícil, debido a la complejidad de los distintos mecanismos de daño que en ellos intervienen. En este estudio se pretende explorar una herramienta que facilite la creación de modelos para el estudio de probetas “open hole” a tracción a la vez que ofrezca un nivel de detalle que cumpla dos objetivos:

- Simular con la mayor fidelidad el comportamiento del material, para lo que se incluyen dos modelos de daño: uno continuo para cada lámina que simula el daño intralaminar, y elementos cohesivos para el daño por delaminación,
- Obtener unos resultados que permitan un estudio y visualización detallada del composite, así como del estado de cada uno de sus componentes, tanto de cada lámina como de cada una de las interfases que lo conforman.

Actualmente, para el modelado de los ensayos a tracción de probetas de "open hole" en materiales compuestos se suelen utilizar dos siguientes técnicas diferentes: mediante el uso de teoría de laminados incorporando criterios de fallo y/o modelos de daño continuo, o mediante el diseño de laminados muy complejos, utilizando elementos cohesivos en todos los planos de fallo posible del laminado.

### **1.1 Uso de teoría de laminados**

Según este método, todo el composite es modelado usando un elemento en su espesor, utilizando elementos de tipo "Shell" que, al ser elementos de formulación plana, permiten modelar laminados en ellos, así como utilizar determinados criterios de fallo, como el de Hashin, incluido en el paquete de software Simulia ABAQUS.

Este método presenta las ventajas de ser fácilmente implementable, así como de disponer de un requerimiento computacional bajo. Sin embargo, es un método que no permite analizar efectos en el grosor, como por ejemplo la delaminación. En composites en que este no sea un factor significativo, los resultados obtenidos se ajustan bastante bien a los ensayos experimentales (O'Higgins et al 2004), (Lapczyk et al 2007).

### **1.2 Uso de elementos cohesivos**

En este método, se modela cada lámina por separado, con un elemento en su espesor. De esta forma, no es necesario el uso de elementos de formulación plana a no ser que el criterio de fallo lo requiera.

Las diferentes láminas están unidas entre sí por una capa de elementos cohesivos, que posibilita la simulación del daño por delaminación. En el caso del fallo de las láminas, se introduce una capa de elemento cohesivo en el plano en que se predice el fallo, ya sea al inicio del análisis, o utilizando un código de remallado, teniendo en cuenta las tensiones producidas para ubicar la capa de elementos cohesivos.

Con este sistema, la delaminación puede ser estudiada, aunque se pierde precisión en el fallo de las láminas, ya que por una parte, se fuerza la forma de rotura, y, al margen del plano de fallo, no se puede estudiar el estado de daño intralaminar, especialmente las zonas que han sufrido daño parcial (Hallett et al 2009).

Debido a las carencias presentadas por los métodos anteriormente descritos, el motivo de este estudio es explorar una herramienta que permita, por una parte, conocer al detalle el comportamiento del composite, combinando un criterio de daño intralaminar para conocer el estado de las diferentes capas de compuesto, y un criterio de daño interlaminar, modelado con cohesivos, de forma que se pueda estudiar la delaminación sufrida.

El otro objetivo a alcanzar es crear la herramienta de forma completamente parametrizada permitiendo, con pequeños cambios en las variables que definen las propiedades del sistema, crear cualquier modelo de ensayo de "open hole" a tracción, con posibilidad de variar factores como las dimensiones de la probeta, el número y orientación de las láminas que conforman el compuesto y el material con que se conforman las láminas. De esta forma, aunque el coste computacional es mayor que en los otros métodos, se pueden estudiar los efectos ocurridos en el composite con mayor detalle, con la ventaja de eliminar el proceso de modelado al realizar nuevos análisis.

## 2 CARACTERÍSTICAS DEL MODELO

### 2.1 Descripción del modelo

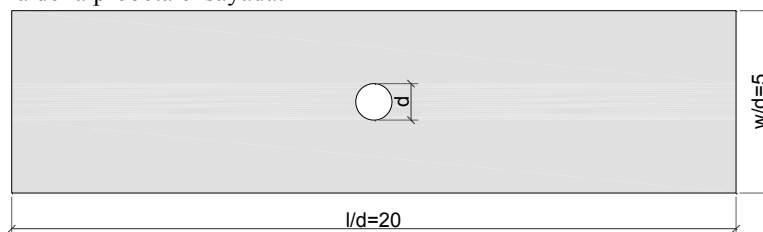
Los modelos de daño utilizados en este estudio son aquellos proporcionados por el paquete de software Simulia ABAQUS.

El modelo se diseña a nivel de mesoescala, comprendiendo la unidad mínima de volumen el grosor de una capa de laminado, o el grosor de un elemento cohesivo. El análisis se realiza utilizando el método Explícito, en el paquete de software Simulia ABAQUS, provocando el esfuerzo solicitado en forma de desplazamiento aplicado.

Se aplica simetría en el plano medio del composite. De esta forma se reduce el coste computacional sin comprometer la precisión, ya que los composites de uso serán simétricos, y no delaminarán por el plano medio.

Para la simulación de las láminas se utilizan elementos SC8R. Estos son elementos modelables en 3 dimensiones, con grados de libertad de un elemento sólido convencional, pero que presentan en su interior ecuaciones de elemento Shell. Gracias a estos elementos se puede modelar el composite en tres dimensiones e introducir elementos cohesivos entre las láminas, a la vez que utilizar el criterio de daño de Hashin, para el que son necesarios elementos de formulación plana.

Para simular las interfaces entre láminas, se utilizan elementos cohesivos COH3D, diseñados especialmente para aplicaciones similares. En la Figura 1 se muestra la geometría de la probeta ensayada:



**Fig 1. Geometría de la probeta utilizada ( $l$ =largo,  $w$ =ancho,  $d$ =diámetro de agujero), Green et al, 2006.**

En la probeta utilizada para en análisis,  $d=3.175\text{mm}$ . Espesor de lámina =  $0.125\text{mm}$ . El material utilizado para las láminas es el IM7/8552, cuyas propiedades se hayan publicadas por Camanho et al 2007.

### 2.2 Criterios de Fallo utilizados

#### 2.2.1 Daño intralaminar: Criterio de Hashin

Para simular el daño sufrido por las láminas debido al esfuerzo solicitado, se utiliza el criterio de Hashin. Este es un criterio diseñado para el análisis de laminados completos, sin tener en cuenta la delaminación. En este estudio se utiliza el criterio para cada lámina unidireccional. De esta forma se elimina la carencia de análisis de la delaminación del composite, y se puede estudiar cada uno de los cuatro mecanismos de daño que puede sufrir una lámina unidireccional. (Lapczyk et al 2007)

#### 2.2.2 Elementos cohesivos

Para simular el daño sufrido por la interficie entre las láminas se añade una capa de elementos cohesivos entre las láminas del composite. Este tipo de elementos está creado para simular la propagación de una fractura en un material, por lo que es ideal para el caso presente al conferirle las propiedades de la matriz en solitario (Abaqus 6.9, 2009).

### 3 RESULTADOS

Para comprobar la validez de los resultados obtenidos con la herramienta diseñada para el presente estudio, se incluyen en este artículo resultados de dos ensayos, en los que se ensayan laminados conformados con láminas de material IM7/8552, con las siguientes secuencias:  $[45/90/-45/0]_{2s}$  (Laminas Alternas) y  $[45_2/90_2/-45_2/0_2]_s$  (Laminas agrupadas). Estas secuencias, pese a contener el mismo número y orientación de láminas, deberían fallar de forma distinta, debido al efecto "*in situ*". Por otra parte, existen resultados experimentales de este material publicados, por Green et al (2006). El tiempo de cálculo para estos modelos es de 48 horas, en un procesador de cuatro núcleos a 2600MHz.

Una vez llevados a cabo los análisis, se obtienen los siguientes resultados:

#### 3.1 Resistencia del laminado

En las siguientes figuras se muestra una comparación de las dos curvas de Fuerza-Desplazamiento obtenidas de los análisis comentados, así como los porcentajes de energías artificial y cinética respecto a la energía interna del sistema:

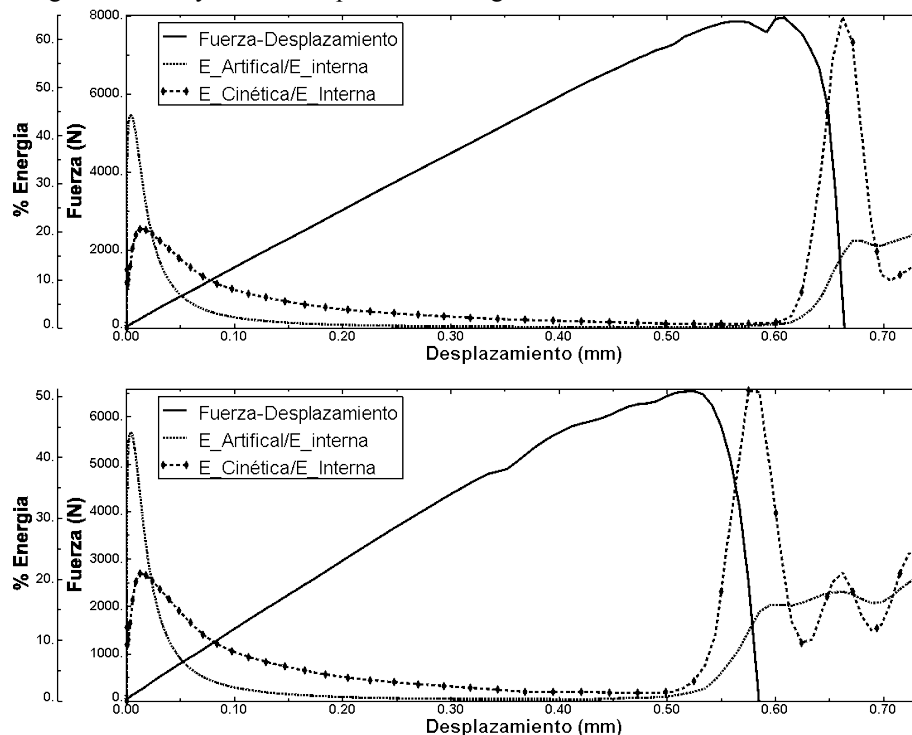


Fig 2. Gráficos Fuerza-desplazamiento y porcentaje de energía respecto a la Energía interna del sistema. Composite de láminas alternas (arriba) y composite de láminas agrupadas (abajo).

El modelo conformado con capas alternadas presenta una mayor resistencia que el conformado con las capas iguales agrupadas, cumpliendo con el comportamiento esperado: El composite conformado con láminas alternas rompe con un plano de fallo limpio y perpendicular al esfuerzo, indicando fallo por rotura de fibras. El composite conformado con láminas iguales agrupadas sin embargo, presenta un plano de fallo irregular, presentando gran cantidad de delaminaciones, responsables de que esta resistencia sea menor a la del composite de láminas alternas. Este efecto se debe a que la resistencia a delaminación es inversamente proporcional a la raíz del grosor de las láminas que conforman el composite (Maimí et al 2011).

Para comprobar la validez de los resultados obtenidos, es recomendable el estudio de las energías del sistema: Puesto que el modo explícito no busca una convergencia en cada paso, la forma de comprobar que el resultado tenga una coherencia energética es que la energía cinética del sistema no exceda de un 5-10% de la energía interna, y que la energía artificial no sea mayor que el 4% de la energía interna. En este caso se cumplen las dos condiciones, excepto en el inicio del ensayo, donde las energías cinética y artificial resultan elevadas (Abaqus 6.9 2009).

Al romperse la probeta, se puede observar un aumento considerable de la energía cinética, puesto que ya ha desaparecido la energía interna que la mantenía unida y el desplazamiento aplicado solo causa movimiento y no esfuerzo. La distribución de la Energía interna en Energía artificial y cinética causa que el gráfico muestre una rotura que al realizarse en modo Explícito parece ligeramente progresiva, cuando realmente habría de ser completamente frágil.

### 3.3 Comparación con resultados experimentales

Para contrastar la validez de la herramienta, se comparan los resultados con los obtenidos por Green et al 2006. En ellos se proporcionan tensiones medias. En la tabla siguiente se comparan con las que predicen los modelos numéricos.

	Resistencia nominal en el plano de falla (MPa)		
	Resultados experimentales	Resultados numéricos	Diferencia (%)
Composite alterno	623,78	626,45	0.4
Composite agrupado	494,03	514,96	4

**Tabla 1. Comparación de resultados experimentales (Green et al 2006) con los obtenidos numéricamente, Green et al 2006).**

Los resultados obtenidos son similares, siendo ligeramente superiores los obtenidos analíticamente, con una diferencia de un 4% en el caso del composite de láminas iguales agrupadas.

## 4 CONCLUSIONES Y TRABAJO FUTURO

### 4.1 Conclusiones

Una vez desarrollada la herramienta objetivo en este estudio, se puede observar cómo la herramienta, completamente parametrizada, permite crear cualquier ensayo por tracción de probetas de “open hole”, con la única restricción de utilizar el mismo material de lámina unidireccional para todo el laminado.

Los resultados obtenidos de los ensayos numéricos presentan un comportamiento general similar a los resultados experimentales obtenidos en las referencias bibliográficas.

La combinación de diferentes modelos de daño funciona correctamente, al trabajar en método Explícito (eliminando los problemas de convergencia que hacían imposible el análisis en método implícito.). Esta combinación, además, permite el estudio del material compuesto a nivel de mesoescala con un detalle muy elevado. Este detalle, permite, por un lado, el estudio de la delaminación entre capas, ya que muestra para cada interficie que puntos son críticos para su inicio y propagación. Por otra parte, el modelo de daño continuo aplicado en las láminas de composite, permite conocer el estado de las láminas, reflejando la cantidad de degradación sufrida por cada uno de los cuatro mecanismos de daño presentes en el criterio de fallo de Hashin, y qué zonas pueden estar fallando a causa de estos mecanismos.

#### 4.2 Trabajo Futuro

Como propuestas de continuidad de este artículo los siguientes objetivos a alcanzar serían la ampliación de las características de la presente herramienta, como sería la opción de poder utilizar diferentes materiales para cada capa, o el uso de distintos elementos y criterios de fallo, incluyendo subrutinas de usuario, para poder seleccionar en cada momento el óptimo para el caso a aplicar. Otra propuesta que podría resultar de alto interés sería la creación de diferentes herramientas, que permitan modelar de forma sencilla y rápida los ensayos de materiales normalizados más comunes, con el objetivo de reducir en un futuro el tiempo invertido en modelaje de probetas estándar, y poder ofrecer la posibilidad de realizar las pruebas más sencillas a usuarios de menor especialización en el método de los elementos finitos.

#### REFERENCIAS

- ABAQUS 6.9. (2009). Online Documentation Build © Dassault Systèmes.
- CAMANHO, P.P., MAIMI, P., DÁVILA, C.G. (2007). *Prediction of size effects in notched laminates using continuum damage mechanics* Composites science and technology, Vol. 67.
- GREEN, B.G.; WISNOM, M.R.; HALLETT, S.R. (2006). *An experimental investigation into the tensile strength scaling of notched composites*, Composites: Part A Vol. 38.
- HALLETT, S.R., GREEN, B.G., WEN-GUANG, J., KIN HEI, C., WISNOM, M.R. (2009) *The open hole tensile test: a challenge for virtual testing of composites*. Springer Science+Business Media B.V.
- LAPCZYK, I., HURTADO, J. (2007) *Progressive Damage Modeling In Fiber-Reinforced Materials* Simulia ABAQUS, Composites: Part A Vol.38.
- MAIMI, P., CAMANHO, P.P., MAYUGO, J.A. (2011). *Matrix cracking and delamination in laminated composites. Part I: Plyconstitutive law, first ply failure and onset of delamination* Mechanics of materials Vol. 43.
- O'HIGGINS, R.M., PADHI, G.S., MCCARTHY, M.A., MCCARTHY, C.T. (2004). *Experimental and numerical study of the open-hole tensile strength of carbon/epoxy composites* Mechanics of Composite Materials, Vol. 40.

## Detección de daño en materiales compuestos mediante fibra óptica

**J. Sierra,**

Facultad de Ingeniería Aeronáutica, Grupo de Investigación en Ingeniería Aeroespacial,  
Universidad Pontificia Bolivariana, Colombia.

**A. Güemes**

Escuela Técnica Superior de Ingenieros Aeronáuticos, Departamento de Materiales y  
Producción Aeroespacial, Universidad Politécnica de Madrid, España.

### RESUMEN

En este artículo se explora la aplicación del PCA (*Principal Component Analysis*), y mediciones estadísticas  $T^2$  y  $Q$  para detectar daños en estructuras fabricadas en materiales compuestos mediante la utilización de FBGs (*Fiber Bragg Grating*).

Un modelo PCA es construido usando datos de la estructura sin daños como un estado de referencia. Los defectos en la estructura son simulados causando pequeñas delaminaciones entre el panel y el rigidizador. Los datos de diferentes escenarios experimentales para la estructura sin daño y con daño son proyectados en el modelo PCA. Las proyecciones y los índices  $T^2$  y  $Q$  son analizadas. Resultados de cada caso son presentados y discutidos demostrando la viabilidad y el potencial de usar esta formulación en SHM (*Structural Health Monitoring*).

### 1. INTRODUCCIÓN

En la actualidad, uno de los mayores problemas cuando se trabaja con estructuras fabricadas en materiales compuestos, es la dificultad para predecir y detectar daños de manera confiable en una etapa temprana. Se están realizando grandes esfuerzos para desarrollar nuevas técnicas que permitan monitorizar las estructuras con el fin de detectar daños con suficiente antelación para evitar el fallo de los componentes.

Los esfuerzos se han focalizado en el diseño de estructuras inteligentes que integren materiales, sensores, actuadores y algoritmos que permitan la monitorización del estado de las estructuras en tiempo real. El principal desafío consiste en detectar daños identificando cambios en la rigidez estructural de un componente averiado en comparación con patrones para la estructura sin daño o en un estado previo a la propagación de un daño.

Una de las técnicas disponibles en la actualidad para determinar en tiempo real la rigidez estructural es el uso de FBGs. El principio de la técnica empleando FBGs consiste en detectar la diferencia de las deformaciones entre dos sensores muy cercanos cuando la estructura está cargada. Los daños hacen que varíe la rigidez global y para

diferentes cargas aplicadas, cambian el campo de deformaciones de la estructura. (Majunder, et al. 2008)

El procedimiento en las técnicas de detección de daño mediante la determinación de la rigidez estructural es muy similar: primero se realizan medidas de la deformación de la estructura cuando se somete a cargas externas sin que la estructura este dañada o con un daño conocido. Posteriormente, se daña la estructura o se incrementa el tamaño del daño, se aplican cargas externas y se miden nuevamente las deformaciones en los mismos los que se midieron previamente. Se intenta determinar mediante el estudio de los cambios en la rigidez provocados por la aparición o incremento del tamaño del daño, la aparición y posible localización del daño.

En estructuras o componentes en condiciones de operación reales, sería posible identificar la aparición de un daño determinando si la rigidez estructural ha cambiado como resultado de este. El problema consiste en correlacionar los datos obtenidos de diferentes sensores y localizar y cuantificar los cambios en la rigidez estructural con el fin de determinar la ubicación y tamaño del daño. Con el fin de simplificar el proceso y reducir las dimensiones de las muestras experimentales, muchas técnicas de filtrado estadístico están disponibles en la actualidad, por ejemplo, modelos de Markov, regresiones lineales, POD (*Proper Orthogonal Decomposition*), ROM (*Reduced Order Modeling*), SVD (*Singular Value Decomposition*), PCA (*Principal Component Analysis*), etc. (Lopez and Sarigul-Klijn 2010)

Sin importar que técnica se utilice, los pasos son aproximadamente los mismos: (1) evaluación operacional, (2) adquisición de datos, normalización y limpieza, (3) selección y condensación de la información e (4) implementación de un modelo estadístico para discriminación de la información. (Mujica, et al. 2010)

Este artículo presenta algunos conceptos básicos sobre PCA, luego presenta los resultados experimentales y numéricos obtenidos así como la discusión de los mismos y algunas conclusiones.

## 2. PCA E ÍNDICES DE DETECCIÓN DE DAÑO

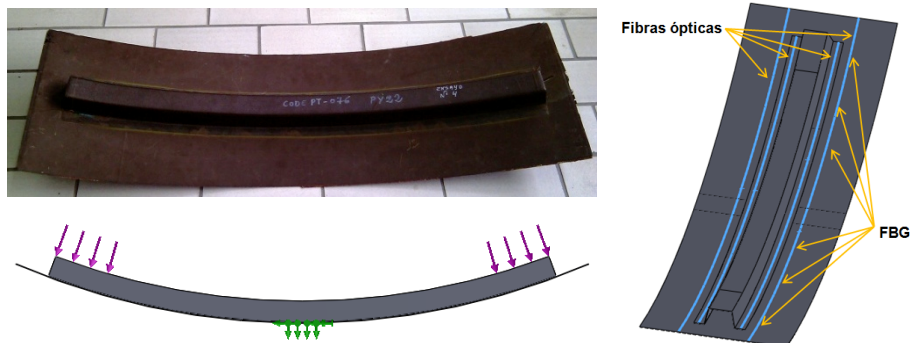
PCA es una técnica estadística cuyo objeto principal consiste en identificar la dinámica más importante de un sistema, determinando cuales datos son redundantes y cuales son simplemente ruido. Mediante la aplicación de PCA a muestras experimentales es posible reducir la complejidad y dimensiones de las muestras, revelando patrones y tendencias que pueden estar ocultos bajo los datos. Esto se consigue determinando un nuevo espacio de coordenadas. Este espacio está basado en la covarianza del conjunto de los datos originales. (Esbensen and Geladi 2009).

Existen herramientas estadísticas que permiten, junto con un análisis PCA, detectar comportamientos anómalos en sistemas. Las dos herramientas más usuales son el índice Q y el índice  $T^2$ . El índice Q indica que tan bien se ajustan cada muestra al modelo PCA. Es una medición de la diferencia entre una muestra y su proyección en los componentes principales retenidos por el modelo PCA. El índice  $T^2$  es una medición de la variación de cada muestra en el modelo PCA. (Mujica, et al. 2010)



### 3. EXPERIMENTACIÓN Y SIMULACIÓN

Para realizar la experimentación se empleó una probeta conformada por un panel curvo de material compuesto de 1340 mm de longitud por 400 mm de ancho. El panel es fabricado en cinta de carbono/epoxi (AS4/8552) con un apilamiento cuasi isotrópico de 16 capas, curado en autoclave y cuenta con un rigidizador tipo omega. (Figura 1).



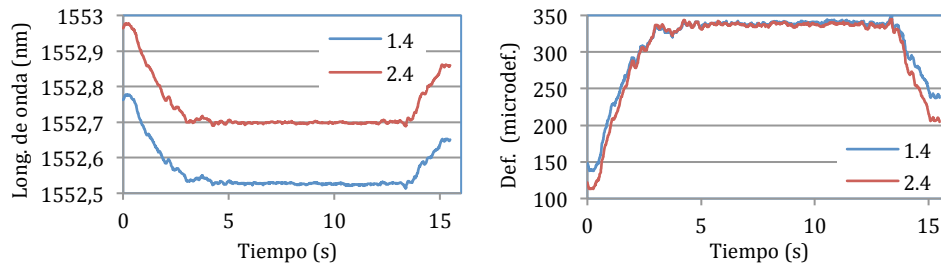
**Fig. 1. Sup. Izq. Probeta empleada. Inf. Izq. Representación de las cargas y zona de apoyo. Der. Distribución de las fibras ópticas y los FBGs.**

Cuatro fibras ópticas se adherieron a la superficie del componente luego del curado, cada una con seis FBGs. La fibra óptica se ha adherido sobre la piel del panel y sobre los lados del rigidizador, un par para cada lado del rigidizador (por pares). La disposición de los FBGs a través de las fibras es la misma para todas.

Se propagó un daño previamente inducido en uno de los extremos del rigidizador (despegue de 270 mm entre el rigidizador y la piel, ver Figura 1) y se cargó el componente como se muestra en la imagen inferior izquierda de la Figura 1, aplicando 100 kilos. Durante la aplicación y remoción de la carga (graduales) se midieron las deformaciones en todos los sensores a una tasa de muestreo de 100 Hz. Posteriormente se incrementó el tamaño del daño y se realizaron mediciones con la misma carga señalada previamente. Para apreciar cambios en la rigidez global de la estructura se estudiaron diferencias en el campo de deformaciones para diferentes tamaños de daño bajo la misma carga aplicada al componente.

Además de los experimentos, se realizó una simulación en elementos finitos del caso de estudio, es decir, de la probeta con los diferentes tamaños de daño. Esto con el fin de corroborar si los resultados obtenidos eran razonables.

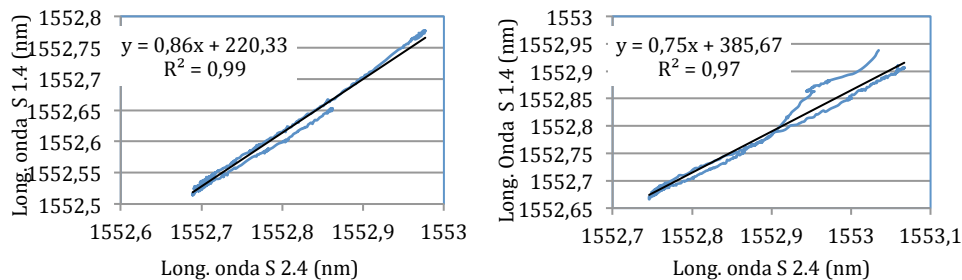
Para cada sensor, en cada ensayo se obtuvo la longitud de onda en función tiempo. La longitud de onda está directamente relacionada con la deformación de la red de Bragg que está, a su vez, adherida a la estructura, por lo que se puede inferir la deformación en la estructura de manera directa. Se obtiene entonces la deformación en función del tiempo para cada sensor. Es posible comparar directamente la deformación o la longitud de onda de cada pareja de sensores para cada caso de estudio y luego comparar entre casos de estudio para inferir como cambia la rigidez estructural en función del incremento del tamaño del daño.



**Fig. 2. Resultados obtenidos. Izq. longitud de onda para sensor 4 en las fibras ópticas 1 y 2. Der. Micro deformaciones para el sensor 4 en las fibras ópticas 1 y 2.**

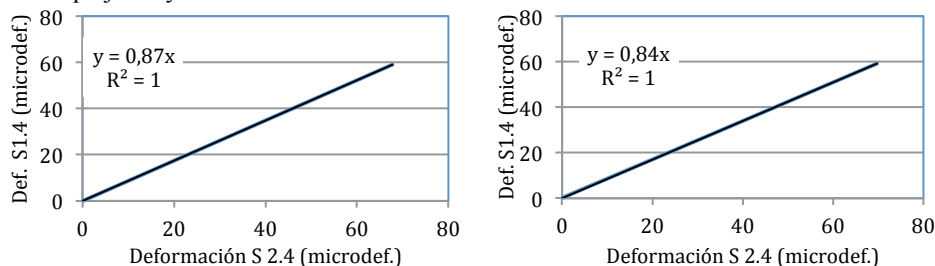
Posteriormente se comparó la longitud de onda entre cada par de sensores para diferentes casos de estudio (estado previo y posterior del daño). En la comparación se pudo apreciar que la pendiente varía a medida que el daño incrementa.

Los resultados obtenidos se compararon con los resultados numéricos obtenidos a partir de la simulación en elementos finitos. Los resultados numéricos se aproximaron bastante a los resultados experimentales.

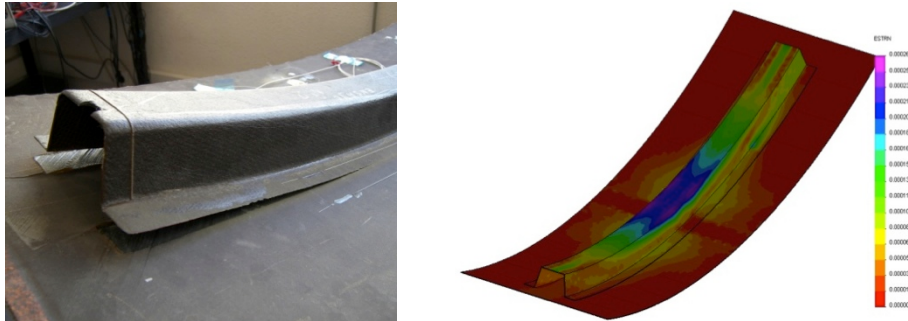


**Fig. 3. Longitudes de onda para sensor 4 de las fibras ópticas 1 y 2. Izq. caso de estudio con daño inicial. Der. Caso de estudio con daño incrementado 30 mm.**

Como se puede apreciar, intentar hallar correlaciones o tendencias globales entre la totalidad de las medidas realizadas por todos los sensores, para el dominio de tiempo de cada uno de los experimentos es poco viable si el problema no se aborda con técnicas estadísticas como el PCA. Por tal motivo, se empleó dicha técnica con el fin de reducir la complejidad y dimensiones de los datos.



**Fig. 41. Deformaciones para posición de sensor 4 en las fibras ópticas 1 y 2 en el modelo numérico. Izq. Daño inicial. Der. Daño incrementado 30 mm.**



**Fig. 5. Izq. Daño inducido. Der. Deformación (numérica) para el caso de estudio del daño inicial y 100 kilogramos de carga.**

La finalidad del PCA consiste en construir un modelo del sistema en un estado inicial y luego proyectar los datos experimentales en dicho modelo con el fin de determinar si existen diferencias en el comportamiento del sistema. Dichas diferencias pueden ser producidas por cambios en la rigidez estructural (aparición o incremento del tamaño de daños).

El primer paso consiste en organizar todos los datos en una matriz desplegada donde las filas están conformadas por las todas las mediadas de cada sensor para un experimento en particular. Es decir, cada fila contiene  $K \times J$  datos, donde  $K$  es el número de medidas realizadas con cada sensor y  $J$  es el numero de sensores. El número de filas es igual al número de experimentos realizados.

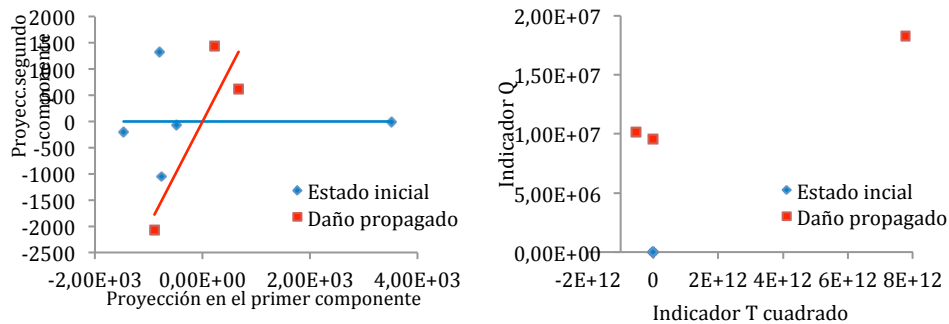
Posteriormente se deben normalizar los datos experimentales para que tengan media igual a cero y varianza igual a uno. Esto es debido a que el PCA es dependiente de la escala. Para normalizar los datos se empleó la técnica de escalado grupal ya que esta considera cambios entre sensores y no los procesa independientemente como otras técnicas. (Westerhuis, Kourti and MacGtrgot 1999).

Una vez se tienen los datos estandarizados y organizados en la matriz desplegada, se halla la matriz de covarianza del sistema y se calculan un número deseado de los mayores autovalores y autovectores asociados a dichos autovalores. Estos autovectores son llamados los componentes principales. Por último se transforma el sistema original por medio de la proyección en los componentes principales.

Una vez construido el modelo PCA con los datos experimentales obtenidos del componente en su estado inicial, se procede a proyectar en el modelo, los demás datos experimentales asociados a estados del elemento donde el daño inducido se ha propagado. Para cada modelo se calculan los índices de daño (indicadores estadísticos)  $T^2$  y  $Q$ . A continuación se muestran algunos de los resultados obtenidos.

Como se aprecia en la Figura 6, mediante el empleo de PCA es posible apreciar tendencias en el sistema provocadas por la aparición de daños o anomalías en la estructura. Dichos cambios son evidenciados como un cambio en las proyecciones de los componentes principales (como se aprecia en la Figura 6 izquierda). Los índices  $T^2$  y

Q aportan información adicional que no está contenida en las proyecciones en los componentes principales porque están relacionados con variaciones no consideradas en el modelo, sin embargo, son índices cualitativos y requieren un mayor número de datos muestrales para dar indicios claros de comportamientos anómalos.



**Fig. 6. A la izquierda: Proyección en el primer vs. Proyección en el segundo componente. A la derecha: índice  $T^2$  vs. Q.**

#### 4. CONCLUSIONES

Mediante el experimento realizado se ha demostrado que es viable detectar daños en estructuras mediante el uso de FBGs y técnicas de tratamiento de datos experimentales como el PCA. No obstante, al tratarse de técnicas estadísticas, se hace necesario realizar experimentos con mayor número de datos que los realizados en este trabajo. Se ha demostrado que el primer nivel de SHM se cumple mediante el uso de esta técnica.

En el presente caso, las proyecciones en los componentes principales son suficientes para detectar un cambio en el sistema y no se hacen necesarios el índice  $T^2$  y Q. En otros casos esto no sería necesariamente cierto, por lo que su estudio es importante.

#### REFERENCIAS

- SBENSEN, K.H., Y P. GELADI. (2009). Principal Component Analysis: concept, geometrical interpretation, mathematical background, history, practice. *Comprehensive Chemometrics* (Elsevier), 2, pp. 211-226.
- LOPEZ, I., Y N. SARIGUL-KLIJN. (2010). A review of uncertainty in flight vehicle structural damage monitoring, diagnosis and control: challenges and opportunities. *Progress in aerospace sciences* (Elsevier), 46, pp. 247-273.
- MAJUNDER, M., T.K. GANGOPADHYAY, A.K. CHAKRABORTY, K. DASGUPTA, Y D.D. BHATTACHARYA. (2008). Fibre bragg gratings in structural health monitoring. Present status and applications. *Sensors and Actuators A: Physical* (Elsevier), 147, pp. 150-164.
- MUJICA, L.E., J. RODELLAR, A. FERNANDEZ, Y A. GUEMES. (2010). Q-statistic and T2-statistic PCA-based measures for damage assessment in structures. *Structural Health Monitoring*, pp. 1-15.
- WESTERHUIS, J., T. KOURTI, Y J. MACGREGOR. (1999). Comparing alternative approaches for multivariate statistical analysis of batch process data. *Chemometrics*, 13, pp. 397-413.

## Multifunctional layers for safer aircraft composite structures

A. Iriarte, M. Chapartegui, C. Elizetxea

Plastics and Organic Composites Department. Transport Business Unit. Tecnalia. Spain.

### ABSTRACT

The objective of the present work is the developing of an electrical-thermal conductive material for the heating layer in an ice protection system. This can be achieved with the developing of a nanocomposite layer consisting of a polymeric matrix doped with fibrous materials like CNTs that afterwards will be incorporated in the manufacturing process of composite parts. Two different alternatives have been studied: benzoxazine/MWCNT nanocomposites and epoxy/bucky-MWCNT nanocomposites. Electrical conductivity and eletrothermal heating tests reveal that the option containing epoxy/bucky-MWCNT nanocomposites presents a better behaviour for the application.

### 1. INTRODUCTION

In the present work, polymer nanocomposites have been prepared incorporating different concentrations of MWCNTs into epoxy and benzoxazine resins. Electrical and electro-thermal characterizations have been also performed. The studied alternatives are shown below:

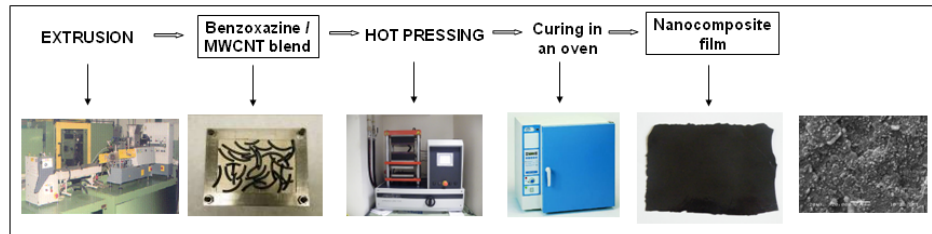
1. Benzoxazine/MWCNT nanocomposites
2. Epoxy/bucky-MWCNT nanocomposites

### 2. MANUFACTURING

The manufacturing processes of the benzoxazine and epoxy nanocomposites are explained hereafter:

#### 2.1 Benzoxazine/MWCNT nanocomposites

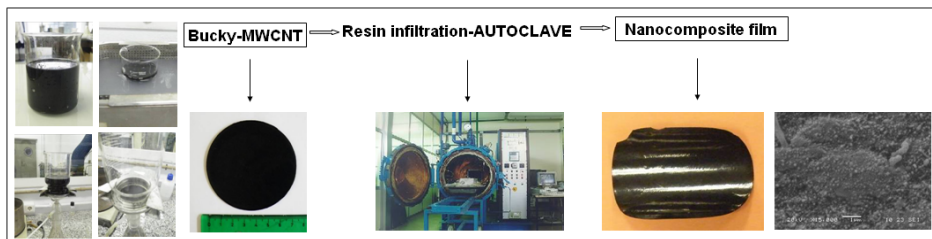
The materials for the manufacturing of the Benzoxazine/MWCNT nanocomposites are Araldite MT35600 benzoxazine resin from Huntsman and MWCNT Graphistrength C100 from Arkema (10% wt.). The followed manufacturing processes are extrusion and hot pressing. A more detailed diagram can be appreciated in Fig. 1.



**Fig. 1. Manufacturing process for benzoxazine/MWCNT nanocomposites.**

## 2.2 Epoxy/Bucky-MWCNT nanocomposites

The materials for the manufacturing of the epoxy/bucky-MWCNT nanocomposites are MTM44-1 epoxy resin film from ACG and MWCNT Graphistrength U100 from Arkema (40% wt.). The manufacturing process for the nanocomposite has been infiltration in autoclave. The sequence is represented in Fig. 2 for a better comprehension:



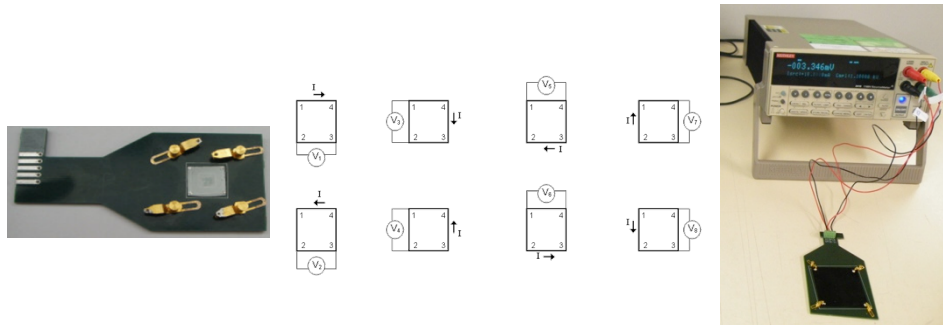
**Fig. 2. Manufacturing process for Epoxy/Bucky-MWCNT nanocomposites.**

## 3. CHARACTERIZATION

Electrical conductivity and electrothermal heating tests have been carried out to determine the behaviour as a heating layer of the two different nanocomposites manufactured.

### 3.1 Electrical conductivity

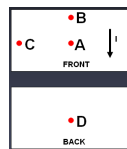
The electrical conductivity of the specimens has been measured using a four probe method (Van der Pauw) and a Keithley 2410 power source. The Van der Pauw method has been probed as an effective way to measure electrical conductivity of thin layers (Rosca et al. 2009, Weiss et al 2008). Applying the proper current, eight voltage measurements are carried out for each specimen as shown in Fig. 3.



**Fig. 3. Electrical conductivity measurements using the Van der Pauw method.**

### 3.2 Electrothermal heating

Electrothermal heating tests at room temperature and at  $-25^{\circ}\text{C}$  have been carried out. In all the tests the temperature in four points of the specimen have been measured using K type thermocouples (see the sketch of the points in Fig. 4): one in the middle (A) and at the end of the specimen in transversal (B) and longitudinal (C) direction in the front side of the specimen and in the middle of the specimen in the back side (D). All the temperatures are registered continuously during the tests. In addition, during room temperature tests, an infrared camera has been used to capture the distribution of temperatures in the specimen.



**Fig. 4. Location of the thermocouples in the specimen.**

At room temperature the tests are carried out as follows: when the lowest thermocouple reaches  $60^{\circ}\text{C}$  the current is switched off. For the tests at  $-25^{\circ}\text{C}$  the current is switched off when the lowest thermocouple reaches  $10^{\circ}\text{C}$ . This means that in both cases the current is switched off when the temperature increase has reached  $35^{\circ}\text{C}$ . The setup for room temperature tests and  $-25^{\circ}\text{C}$  tests are shown in Fig. 5.

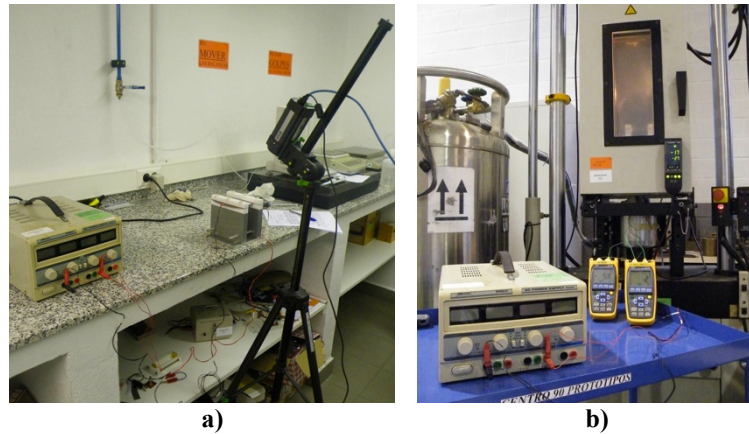


Fig. 5. Setup for electrothermal heating tests. a) room temperature  
b) -25°C (climatic chamber).

#### 4. RESULTS

In this chapter the results for the electrical conductivity and electrothermal heating tests are summarized.

##### 4.1 Electrical conductivity

The electrical conductivity of the materials has been first analyzed and the results (Fig. 6) reveal that in the case of the benzoxazine resin with MWCNTs the conductivity is between 0.13 and 0.57 S/cm, whereas the electrical conductivity in the case of the epoxy/bucky nanocomposites is between 5.2 and 23 S/cm, so this means that the electrical conductivity of the buckypaper nanocomposites is at least one order of magnitude higher than for the benzoxazine resin doped with MWCNTs.

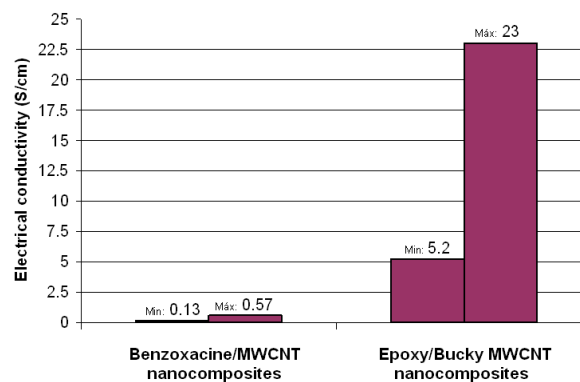
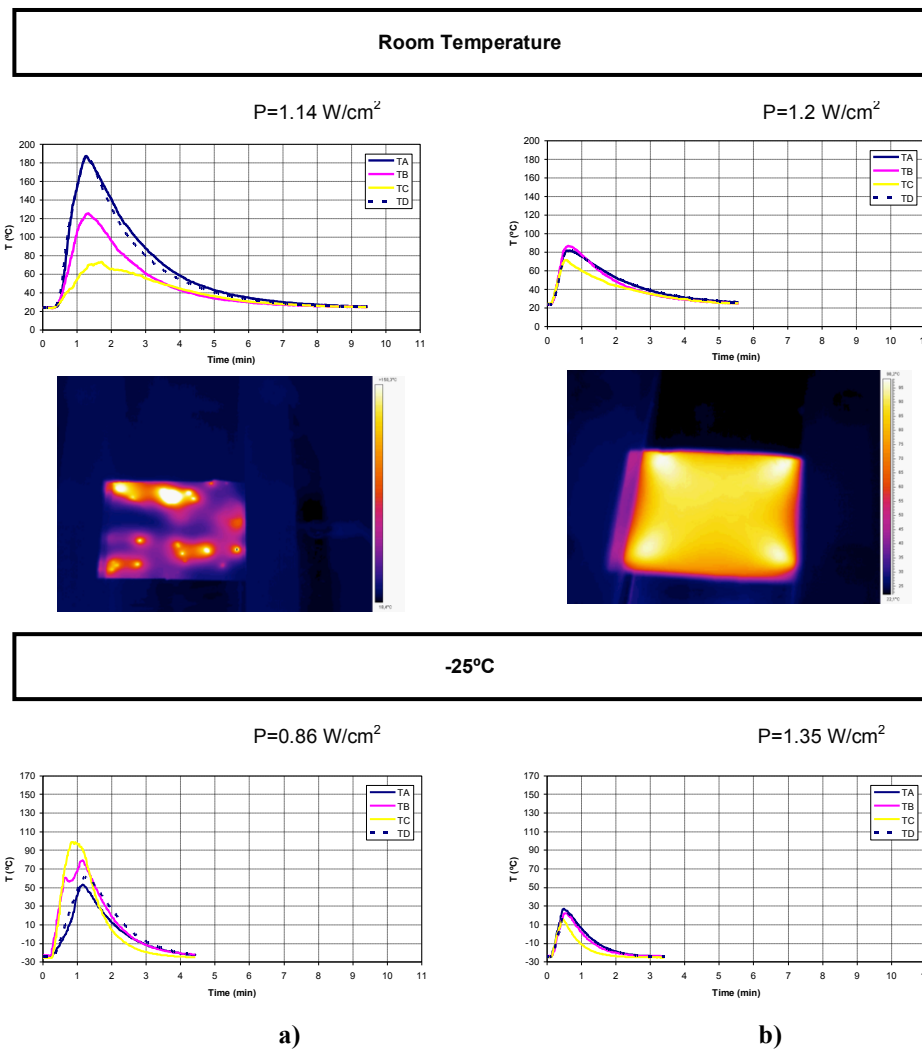


Fig. 6. Electrical conductivity for benzoxazine/MWCNT nanocomposites and Epoxy/Bucky-MWCNT nanocomposites.



#### 4.2 Electrothermal heating

In Fig. 7 the results for the electrothermal heating tests can be observed. On the left hand the results for the benzoxazine/MWCNT are shown whereas the results of the right hand correspond to epoxy/bucky MWCNT specimens.



**Fig. 7. Results for electrothermal heating tests. a) benzoxazine/MWCNT nanocomposites b) Epoxy/bucky MWCNT nanocomposites.**

From the previous graphs it can be said that similar heating rates are observed at -25°C and room temperature for the same power density applied. The photographs observed with the infrared camera and the graphs obtained with the thermocouples reveal

deficient heat distribution for Benzoxazine/MWCNT nanocomposites and good heat distribution for Epoxy/Bucky-MWCNT nanocomposites.

## 5. CONCLUSIONS

In the present work, polymer nanocomposite layers have been prepared incorporating MWCNTs into epoxy and benzoxazine resins. Electrical and electro-thermal characterizations have been performed, and the preliminary electro-thermal tests confirm the heating capacity of the CNT network. The epoxy/bucky MWCNT nanocomposites present good heating performance and low electrical resistivity.

## ACKNOWLEDGEMENTS

This work has been carried out within the European Project ACP7-GA-2008-21367, “Multifunctional Layers for Safer Aircraft Composites Structures-LAYSA”.

## REFERENCES

- ROSCA, I D., HOA S V., (2009). Highly conductive multiwall carbon nanotube and epoxy composites produced by three-roll milling. *Carbon* 47 pp. 1958–1968
- WEISS JD, KAPLAR RJ, KAMBOUR KE (2008). A derivation of the van der Pauw formula from electrostatics. *Solid-State Electron*;52; pp 91–98.

## **A non-empirical kinetic model for the prediction of local changes in elastic modules during PETI-330 thermal ageing**

**L. Chamontin, X. Colin**

Laboratoire Procédés et Ingénierie en Mécanique et Matériaux (PIMM),  
Arts et Metiers, ParisTech, France

### **ABSTRACT**

There is a lack of organic matrix composite materials in civil aeronautics for applications at moderate temperatures, typically between 250 and 400°C. Highly aromatic thermosetting polyimide matrices of PETI type are potential candidate for such applications because of their wide processing window and their high mechanical properties up to temperatures of about 300°C. However, these "thermostable" matrices will be used by airline companies only if their long-term durability is clearly demonstrated.

The present communication is devoted to the kinetic analysis and modelling of the thermal aging of a neat PETI-330 matrix and its consequences on mechanical properties between 280 and 380°C. The kinetic model is composed of two distinct levels:

- The chemical core predicts the gradients of thermolysis and thermal oxidation events in the sample thickness. It is system of six (non-linear) differential equations derived from a mechanistic scheme initiated by the thermal decomposition of the weakest C-C bonds of the PETI-330 network (Y. Tang et al. 2010). It takes into account the kinetic control of the chemical reaction by the oxygen diffusion by means of the Fick's second law. Its validity is checked from measurements of volatile compounds yields by high resolution mass spectrometry, mass losses by thermogravimetry, and thicknesses of oxidized layer by optical microscopy.

- The outer mechanical layer predicts the gradients of elastic modulus in the sample thickness. It is a non-empirical equation relating the local conversion ratio of the chemical reaction to the local changes in elastic modulus (J.-P. Pascault et al. 2002). Its validity is checked from nano-hardness measurements by atomic force microscopy.

All these results will be presented and discussed.

**REFERENCES**

- PASCAULT, J.-P.; SAUTEREAU, H.; VERDU J.; WILLIAMS R.J.J. (2002) Basic physical properties in networks, in *Thermosetting Polymers*, Marcel Dekker Inc., New-York, Chap. 10, pp. 282-322 .
- TANG, Y.; COLIN X.; LEVÊQUE D.; LAINE B. (2010) Kinetic modelling of PETI-330 thermal aging, in *Proceedings of ICCM14, Budapest, Hungary, 7-10 June 2010*, paper no. 018.

## **Development of a virtual testing tool to design composite grid and lattice structures for aerospace applications**

**J. Torres, N. Blanco,**

AMADE, Mechanical Engineering and Industrial Construction Department, Universitat de Girona, España

**E. del Olmo, E. Grande**

EADS CASA Espacio, Madrid, España

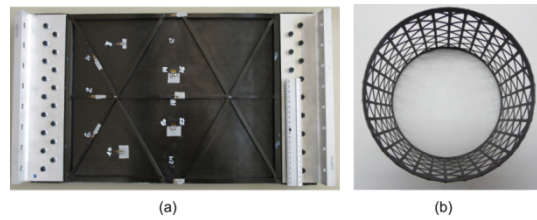
### **ABSTRACT**

This work presents the virtual testing procedure developed with the objective of creating a tool for designing lattice structures using the finite element method. The virtual test study was divided in two stages. First a parametric analysis was carried out analyzing the effects of several geometric and material parameters on the structural performance and, thus, designing the most suitable geometry for each application. The second stage consisted in a test simulation of the technology demonstrator selected. A beam-based model assessed the global structure response, while a complete solid model simulated the compression test after curing taking into account the failure mechanisms. The intralaminar failure was calculated with LaRC-04 criteria, whereas the adhesive peel-off was analyzed with VCCT (Virtual Crack Closure Technique). The results of the virtual testing will be validated with the results of currently ongoing experimental tests.

### **1. INTRODUCTION**

Composite lattice structures manufactured with Advanced Fiber Placement are a promising weight saving solution for replacing the current aluminium and traditional composite structures for aerospace applications. These designs can save weight because the principal load-bearing elements are unidirectional composite ribs, maximizing their specific structural contribution. In addition, the manufacturing process of grid composite structures can be completely automated providing integral structures by eliminating assembling operations (Vasiliev et al. 2006). Other important advantages of grid composite structures are that they have less sensitivity to imperfections and improved damage tolerance (Vasiliev et al. 2001).

In general, grid structures can be composed by a lattice pattern reinforcing one-side or both-sides of shell structures or skins, in this case the structure is designated as a grid-stiffened structure, or only formed by the lattice pattern and then it is simply designated as a lattice structure. Figure 1 shows a couple of examples representative of both designing approaches which have been manufactured by EADS CASA Espacio (ECE) following the Advanced Fiber Placement (AFP) composite layering method within the frame of the research project call ICARO. The AFP manufacturing method is a well consolidated technology at EADS CASA Espacio and has been selected to build a new generation of ultralight structures based on both grid and lattice designs.

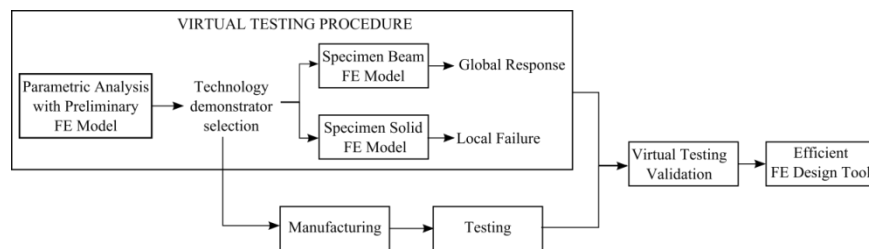


**Fig. 1. Examples of grid structures manufactured by EADS CASA Espacio: (a) Grid-stiffened panel. (b) Cylindrical lattice structure.**

This paper presents the modelling work carried out to build a virtual testing tool with capacity to support iterations on the design tasks associated to the evaluation of a new structural concept based on lattice approach for aerospace applications.

## 2. VIRTUAL TESTING PROCEDURE

The virtual testing tool was implemented in the two different steps summarised in Figure 2. First, a parametric analysis with a preliminary model was carried out in order to determine the best design solution for the cylindrical lattice structure.



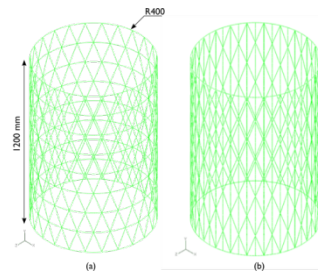
**Fig. 2. Procedure for developing a virtual testing tool.**

The second part of virtual testing consisted in a test simulation of the full-size lattice technology demonstrator. Due to size differences between the large-scale structure and the local interactions, the virtual testing was divided in two analyses. A FE model composed basically with beam elements assessed the global structural response. Failure in the compression test after curing was obtained with a solid element FE model.

## 3. FE MODEL DEFINITION

### 3.1 Virtual testing – Part 1: Selection of technology demonstrator

A preliminary model with a completely parameterized geometry was created for a parametric analysis. Two possible configurations were studied: horizontal and vertical reinforcing ribs (Figure 3). The design variables considered are shown in Table 1.



**Fig. 3. Lattice cylinder configurations modelled with beam elements for the parametric analysis: (a) Horizontal ribs (b) Vertical ribs (Dimensions in mm).**

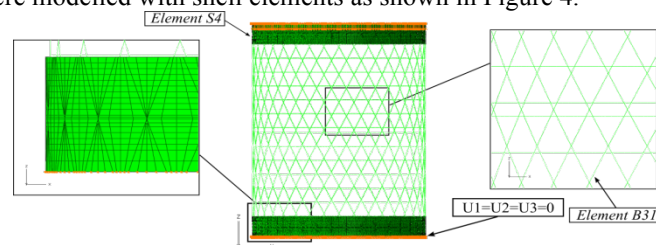
Design Variable	Min. Value	Max. Value	Increments	no. Cases
no. helical ribs	24	40	4	5
no. circumferential ribs	6	16	2	6
Rib thickness [mm]	4	7	1	4
<b>Total</b>				<b>120x2</b>

**Table 1. Design variables used in the parametric analysis**

The results of the parametric analysis relating each lattice configuration with its response in terms of natural frequencies, buckling load and mass were analyzed and used for the selection of the best lattice configuration for the technology demonstrator.

### 3.2 Virtual testing – Part 2: Test simulation – Global response

After the parametric analysis carried out in the first stage of the process, a cylindrical lattice design was selected. An offset was considered between rib intersections to avoid local over thickness. The structure was modelled using beam elements while the interfaces were modelled with shell elements as shown in Figure 4.



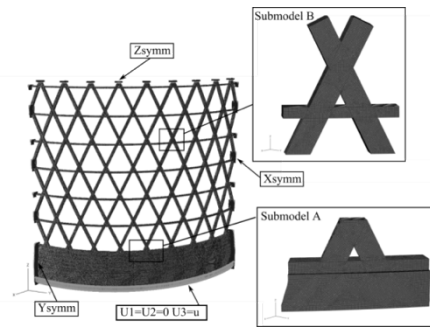
**Fig. 4. Beam FE model for global response. Buckling boundary conditions**

In the buckling analysis compressive displacement was applied to the upper extreme, while in the frequency analysis a coupling constraint was applied to the mass point representing the satellite located 2 m above the upper extreme. The mass of the satellite was 2000 kg and the inertias as  $I_{xx} = 1400 \text{ kg} \cdot \text{m}^2$  and  $I_{yy} = I_{zz} = 3000 \text{ kg} \cdot \text{m}^2$ .

### 3.3 Virtual testing – Part 2: Test simulation – Local submodelling

The cylindrical lattice technology demonstrator was modelled with solid elements for a more accurate analysis in combination with the node-based submodeling technique. In order to reduce the computation time, symmetries were applied in the three orthogonal planes and obtaining an eighth part of the structure. Two local models were created, one

for studying the section discontinuity around the end of the interface (Submodel A) and the other to study a rib intersection far from the extremes (Submodel B). A view of the global model plus the two submodels can be seen in Figure 5. The residual stresses and shape distortions because of the curing processes were taken into account considering that the composite is cured at 180°C during 2 hours.



**Fig. 5. Virtual Testing: Solid global and local FE models for failure analysis.**

Intralaminar failure was assessed using LaRC-04 failure criteria (Camanho et al. 2006; Pinho et al. 2005) in both submodels. The criterion of final structural load was established when 50% of the section of the rib is damaged. The possible adhesive peel-off between the ribs and interfaces was studied following the procedure developed in (Camanho et al. 2011a 2011b). First, the critical zones were established using Ye's criterion (Ye 1988). The second stage consisted in a VCCT analysis, with a pre-crack area of  $1 \times 0.3$  mm.

#### 4. RESULTS AND DISCUSSION

The results of the parametric analysis were summarized in a set of figures showing the dependencies between the design variables and the cylinder behavior. Here, for conciseness reasons, only the results of the second step in the virtual testing of the technology demonstrator are presented. The frequency analysis provided the specimen natural frequencies (Table 3), while the first three buckling loads corresponding to the first three buckling modes are summarized in Table 4.

1 <sup>st</sup> Lateral Freq. [Hz]	Torsion Freq. [Hz]	2 <sup>nd</sup> Lateral Freq. [Hz]	Axial Freq. [Hz]
6.30	16.39	54.20	65.03

**Table 3. Cylindrical lattice natural frequencies predicted with Beam FE model.**

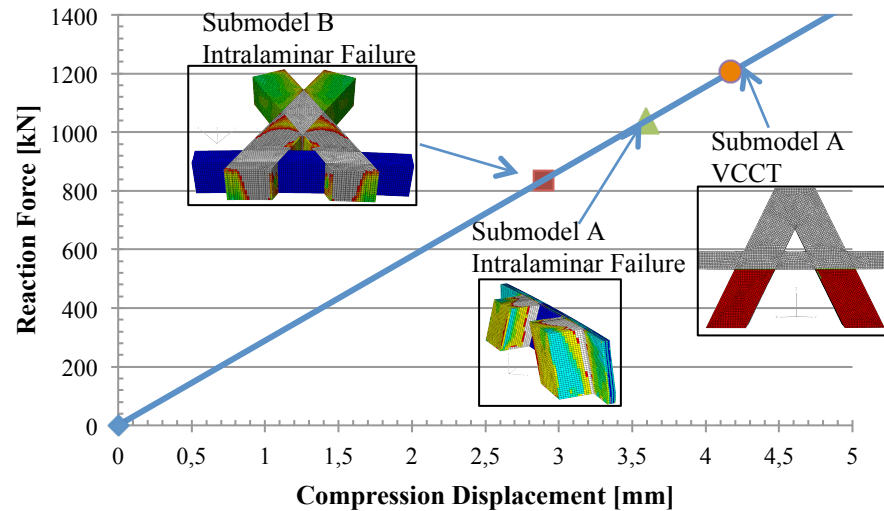
Buckling Mode	First	Second	Third
Buckling Load [kN]	1095.2	1118.8	1123.6

**Table 4. First three buckling modes and loads predicted with Beam FE model.**

The load versus displacement curve and the associated stiffness assessed with the global model for the cylindrical lattice structure are shown in Figure 6. The stiffness obtained



was 288.9 kN/mm. The figure also includes the failure loads predicted for each failure mechanism with the local submodels. The failure loads calculated with the local submodels are included in Table 5.



**Figure 6. Load versus displacement curve predicted with the global FE model and failure predictions of the local submodels.**

Local model	Failure mechanism	Failure Load [kN]
Submodel A: Intersection near interfaces	Intralaminar failure	1038
	Adhesive peel-off (VCCT)	1204
Submodel B: Intersection remote from interfaces	Intralaminar failure	835

**Table 5. Failure load for each failure mode calculated with local submodels.**

The cylindrical lattice structure is envisaged to fail by the collapse of the ribs near a rib intersection in the central area of the lattice. The rest of the failure modes considered are predicted after the collapse of the structure by fiber compression.

In previous communication (Torres et al. 2011), the virtual testing of cylindrical lattice specimen was carried out without taking into account the curing effects. Then, the specimen stiffness was 290.7 kN/mm and the failure was predicted at 991 kN. Therefore, the curing shape distortion almost did not reduce the structural stiffness, but the residual stress decreased the load capacity by about 16%.

## 5. CONCLUSIONS

A virtual testing procedure for designing composite cylindrical lattice structures for aerospace applications has been presented. In a first design stage a parametric analysis of a preliminary model was used as a decision tool to determine the best lattice configuration in terms of natural frequencies, buckling loads and element weight. The

second was devoted to the analysis of the technology demonstrator test in order to predict the mechanical behavior of the real structure. The global structural performance in terms of natural frequencies and buckling modes was studied with a FE model combining beam elements for the lattice part and shell elements for the loading interfaces. Failure was investigated with complete FE solid elements through the submodeling technique and taking into account the curing process. The virtual test procedure allowed finding the best solution in different aspects for the design of a composite cylindrical lattice structure for aerospace applications.

The failure of the structure is predicted for fibre compressive failure at a compressive load of about 835 kN demonstrating the load capacity of the cylindrical lattice structure. Once available, the results of the experimental tests carried out with this technology demonstrator will allow the validation of the virtual test procedure and will be reported in future communications.

#### ACKNOWLEDGEMENTS

This study has been funded by CDTI (Spain) within the frame of the CENIT-ICARO program where University of Girona collaborates with EADS CASA Espacio (ECE). The first author acknowledges the PhD scholarship BES-2010-036295 funded by the Spanish Government in the VLANCO project (MAT2009-07918).

#### REFERENCES

- Camanho, P.P., Davila, C.G., Pinho, S.T., Iannucci, L., Robinson, P. Prediction of in situ strengths and matrix cracking in composites under transverse tension and in-plane shear. *Composites Part A – Applied Science and Manufacturing*, 2006
- Camanho, P.P., Turon, A., Sarrado, C., Guillaumet G., Trias, D., Simulation of delamination in polymer composites: best practices at different levels of analysis. Technical Interchange Meeting (TIM) on Fracture Control of Spacecraft, Launchers and their Payloads and Experiments, ESA/ ESTEC March 23-24 2011.
- Camanho, P.P., Turon A., Lopes, C.S., Trias, D., TN410: Best Practice. Analysis Methods, DELAT project. February 2011.
- Pinho, S.T., Dávila, C.G., Camanho, P.P., Iannucci, L., Robinson, P., “Failure models and criteria for FRP under in-plane or three dimensional stress states including shear non-linearity”. NASA, Langley Research Center, 2005
- Torres, J., Blanco, N., del Olmo, E., Grande, E., “Virtual testing of a composite cylindrical lattice structure for aerospace applications”. *Proceeding in Simulia Costumer Conference*, 2011
- Vasiliev, V.V., Barynin, V.A. and Rasin, A.F., “Anisogrid lattice structures –survey of development and application”, *Composite Structures*, Vol. 54, pp. 361-370, 2001
- Vasiliev, V.V. and Rasin, A.F., *Anisogrid composite lattice structures for spacecraft and aircraft applications*. *Composite Structures*, Vol. 76, pp. 182-189, 2006
- Ye, L., “Role of matrix resin in delamination onset and growth in composite laminates”, *Composites Science and Technology*, 33 (4), pp. 257-277, 1988

## **Análisis de postpandeo de un panel rigidizado de material compuesto sometido a carga de presión**

**A. Blázquez, J. Reinoso, F. París, J. Cañas**

Grupo de Elasticidad y Resistencia de Materiales, Escuela Superior de Ingenieros,  
Universidad de Sevilla, España.

### **RESUMEN**

Para predecir el comportamiento de un panel curvo rigidizado ante una carga de presión por encima de la carga de pandeo se han realizado varias simulaciones numéricas con ABAQUS/Standard. Dada la influencia que las imperfecciones geométricas iniciales tienen en la citada evolución, se ha desarrollado una técnica que permite incluirlas en los modelos numéricos. El ajuste conseguido entre las predicciones numéricas y los resultados experimentales permiten validar el procedimiento.

### **1. INTRODUCCIÓN**

Un panel rigidizado está compuesto por una lámina (piel), usualmente muy delgada y con curvatura (en una o las dos direcciones), a la que se añaden perfiles (rigidizadores) que incrementan la rigidez y resistencia del componente final. Los rigidizadores más comunes tienen secciones transversales en forma de T, I u  $\Omega$  y, habitualmente, van coqueados o copegados a la piel.

Su diseño viene condicionado por la aparición de abolladuras en la piel a cargas relativamente bajas (debido a su esbeltez). No obstante, numerosos trabajos han puesto de manifiesto la gran reserva de capacidad portante de estos elementos para cargas superiores a la carga crítica (Starnes et al. (1985), Stevens et al. (1995), Rouse y Ambur (1996), Zimmermann et al. (2006) entre otros). El colapso sobreviene de forma repentina, para cargas 3 o 4 veces la carga crítica (o incluso más), y originado por la inestabilidad global del componente (incluyendo los rigidizadores) o, lo que es más habitual, por despegues más o menos generalizados en la unión de los rigidizadores con la piel.

Para aprovechar esta reserva de resistencia se requieren procedimientos fiables y efectivos que permitan predecir el comportamiento de estos paneles en postpandeo. Uno de los aspectos más importantes para desarrollar estos procedimientos es la gran influencia que las imperfecciones iniciales del panel real tienen sobre su evolución (Hilburger y Starnes, 2002) para cargas superiores a la carga crítica; pudiendo aparecer diferencias notables incluso para valores inferiores. En el presente trabajo se considerará únicamente el efecto de las imperfecciones geométricas.

## 2. DESCRIPCIÓN DEL PANEL Y DEL DISPOSITIVO DE ENSAYO

La Figura 1 muestra un esquema del componente analizado. Se trata de un panel cilíndrico de 615 mm de arco, 595 mm de ancho y 1520 mm de radio; con dos rigidizadores circunferenciales con sección transversal en  $\Omega$ , de 55 mm de altura, separados 235 mm.

El panel está fabricado con laminados carbono-epoxi. En la Figura 1 se distinguen diversas zonas, siendo el laminado de cada una de ellas diferente, véase Tabla 1. Las láminas unidireccionales son de espesor 0.184 mm y propiedades mecánicas:  $E_{11}=131\text{GPa}$ ,  $E_{22}=9.75\text{GPa}$ ,  $\nu_{12}=0.3$ ,  $G_{12}=4.65\text{GPa}$ ; y el tejido es de 0.28 mm de espesor y propiedades mecánicas:

$E_{11}=E_{22}=61\text{GPa}$ ,  $\nu_{12}=0.05$ ,  $G_{12}=4.9\text{GPa}$ . Los rigidizadores están copegados con la piel, con una capa de adhesivo de 0.19 mm de espesor y propiedades mecánicas:  $E = 3.216\text{ GPa}$  y  $\nu = 0.3$ .

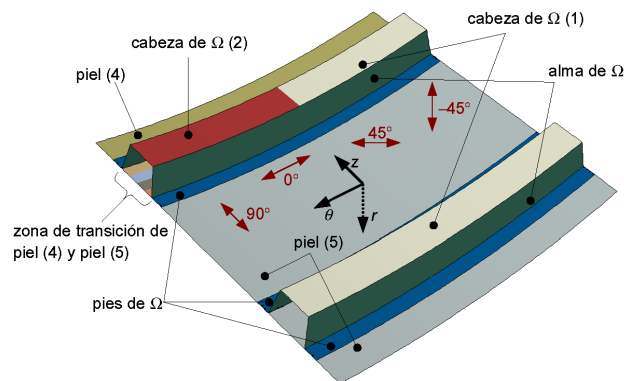


Fig. 1. Características del panel.

cabeza de $\Omega$ (1)	(45/0/0/0)\$
cabeza de $\Omega$ (2)	(45/0/0/0/0)\$
pies y almas de $\Omega$	(45/0)\$
piel (4)	(45/-45/0/90/90/-45/45/0/0)\$
piel (5)	(45/-45/0/90)\$

Tabla 1. Laminados del panel (0, 45  $\equiv$  tejido; 0, 45, -45, 90  $\equiv$  unidireccionales).

Para aplicar la carga de presión se fabricó una caja hermética a la que se atornilló el panel como tapa (ver Figura 2). Un cordón de silicona aseguraba el correcto sellado del dispositivo.

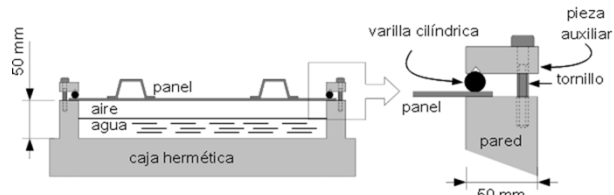


Fig. 2. Dispositivo

El plan de ensayo se diseñó en función de la primera carga de pandeo (0.1 bares aproximadamente) obtenida con el análisis numérico que se describe en las secciones 3 y 4. Se realizaron varios ensayos hasta cargas máximas de 0.1, 0.15, 0.2, 0.3 y 0.35 bares, comprobando al final de cada uno si se había producido daño; y un ensayo hasta la rotura, que se produjo a 0.44 bares.

### 3. MODELO NUMÉRICO

Para el modelo numérico se utilizó ABAQUS. Rigidizadores y piel se modelaron de forma independiente, incluyendo la capa de adhesivo entre ambos. Para la piel y los rigidizadores se utilizaron elementos S4R (lámina de 4 nodos e integración reducida) con los laminados correspondientes en cada zona. La capa de adhesivo se modeló con elementos C3D8R (hexaedro de 8 nodos e integración reducida), utilizando un elemento en el espesor. La malla resultante tenía 15400 elementos y 18281 nodos.

Los nodos de la piel y los rigidizadores se situaron en las superficies que se pegan, ver Figura 3, definiendo los *offsets* necesarios en cada parte. Así, los nodos de la piel y los rigidizadores ocupan las mismas posiciones (mallado conforme) que los nodos correspondientes de la capa de adhesivo, evitando de esta forma la superposición de materiales y facilitando la conexión de piel-adhesivo y rigidizador-adhesivo mediante restricciones tipo *tie* de ABAQUS.

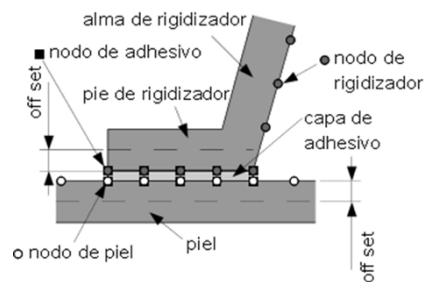


Fig. 3. Definición de los *offsets*.

Las condiciones de sujeción mostradas en la Figura 2 se modelaron como empotramientos, y la carga se consideró uniformemente distribuida.

### 4. ANÁLISIS DE PANDEO

Los resultados del análisis de pandeo se muestran en la Figura 4 para los primeros 6 modos. Los ensayos se diseñaron en función de la carga del primer modo de pandeo.

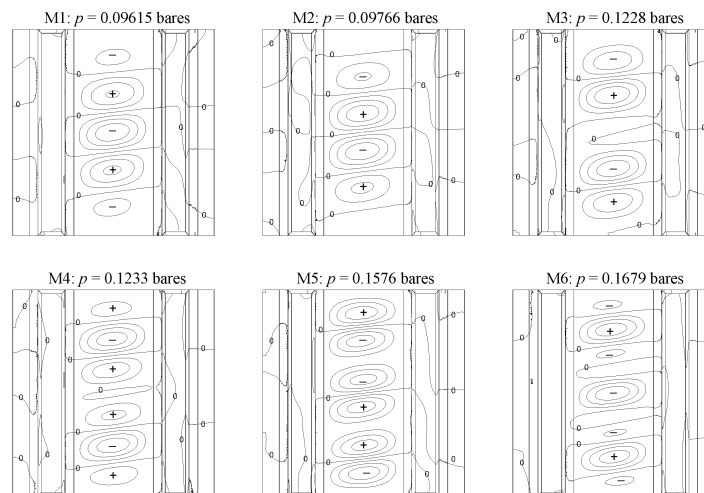


Fig. 4. Primeras cargas y modos de pandeo ( $u_r$ , ver Figura

En la Figura 4 se han marcado las líneas correspondientes al nivel 0, lo que permite distinguir las diferentes abolladuras que se producen (marcadas con los signos ‘+’ y ‘-’). Los autovalores muestran varias abolladuras en dirección circunferencial pero solo una en dirección axial (aparecen autovalores con dos abolladuras axiales a partir del 9° modo, al que le corresponde una carga de 0.24 bares).

## 5. DETERMINACIÓN DE LAS IMPERFECCIONES INICIALES

La consideración de imperfecciones iniciales se ha realizado perturbando la geometría nominal del panel (superficie de referencia) con una combinación de modos de pandeo:

$$\mathbf{x} = \mathbf{x}_0 + \sum_{n=1}^N C_n \mathbf{u}_n \quad (1)$$

donde  $\mathbf{x}$  representa el vector de posición actualizado para cada nodo;  $\mathbf{x}_0$  el vector de posición del nodo en la superficie de referencia;  $C_n$  es el coeficiente correspondiente al modo de pandeo  $n$ ;  $N$  es el número de modos de pandeo utilizados en la combinación, y  $\mathbf{u}_n$  el vector desplazamiento del nodo, correspondiente al modo  $n$  obtenido numéricamente.

Los coeficientes  $C_n$  se han calculado mediante un ajuste por mínimos cuadrados de la combinación (1) a una serie de medidas geométricas realizadas al panel montado en el dispositivo de ensayo.

Dado que los modos de pandeo no afectan significativamente a los rigidizadores, perturbando la geometría de la forma indicada en (1) resulta muy difícil ajustarse a la geometría real de estos. Ello condiciona el proceso en dos aspectos fundamentalmente:

- Por un lado, las mediciones deben realizarse suficientemente lejos de los rigidizadores (de no ser así, podrían obtenerse valores de  $C_n$  anormales). Las citadas mediciones se han realizado a lo largo de 4 líneas paralelas a los rigidizadores situadas a 82, 35, 0 y -58 mm de distancia de la línea central (distancias medidas en la dirección  $\theta$  respecto del plano  $rz$  de la Figura 1; el extremo del pie de cada rigidizador se sitúa a 122.5 mm de la línea central).
- Y por otro lado, la elección de la superficie de referencia ( $x_{0i}$ ) con la que proceder al análisis de mínimos cuadrados, debe realizarse en función de la posición de los rigidizadores. Para ello, justo en el extremo del pie de uno de los rigidizadores, se ha medido otra línea que, mediante otro ajuste por mínimos cuadrados, permite situar el eje de la superficie de referencia.

La Tabla 2 muestra los  $C_n$  obtenidos para combinaciones de los 2, 5 y 10 primeros modos. Del análisis de dicha tabla se observa que las imperfecciones iniciales pueden ser del orden del 50% del espesor de la piel.

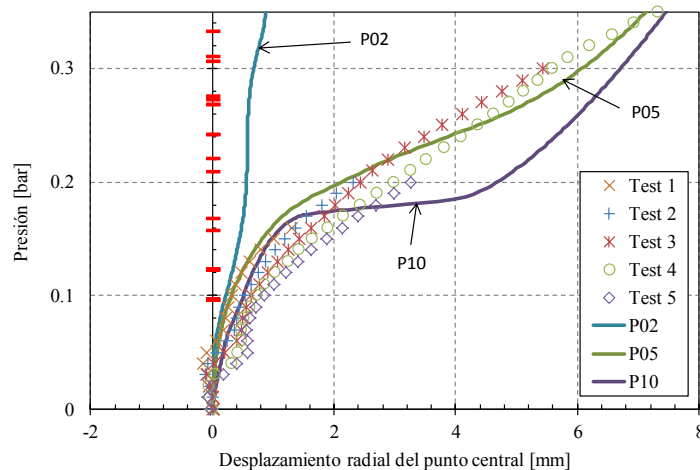
$N$	$C_1$	$C_2$	$C_3$	$C_4$	$C_5$	$C_6$	$C_7$	$C_8$	$C_9$	$C_{10}$
2	-4.02e-4	4.09e-4								
5	-4.59e-4	2.52e-4	-6.59e-4	-1.55e-4	2.14e-4					
10	-4.24e-4	2.00e-4	-5.76e-4	-2.17e-4	2.85e-4	4.59e-4	3.45e-4	1.81e-4	7.44e-4	-5.09e-4

**Tabla 2. Coeficientes para combinaciones con los 2, 5 y 10 primeros modos.**

## 6. EVOLUCIÓN EN POSTPANDEO

En el análisis de postpandeo del modelo descrito en la Sección 3 se ha activado la opción *stabilize* de ABAQUS, la cual introduce en el material un comportamiento pseudoviscoso que facilita la convergencia del proceso, especialmente para la combinación con 10 modos, que sin la citada opción finaliza para 0.165 bares. Se ha comprobado que la inclusión de dicha opción afecta muy ligeramente a la energía de deformación almacenada en el sistema (la energía disipada por este efecto es el 1.2% de la energía de deformación total para el caso de 10 modos, 0.7% para 2 modos y 0.5% para 5 modos) y a la evolución de las variables hasta la carga final del análisis no lineal.

La Figura 5 muestra la evolución del desplazamiento radial (eje  $r$  en la Figura 1) del punto central del panel para las 3 combinaciones consideradas (con 2, 5 y 10 modos de pandeo). Se incluyen también los resultados obtenidos en los ensayos de laboratorio. Para facilitar el análisis, en el eje de ordenadas se han señalado las cargas de pandeo. En primer lugar, la repetitividad obtenida en los resultados experimentales permite confirmar el resultado negativo de la inspección de posibles daños tras cada ensayo.



**Fig. 5. Evolución del desplazamiento radial del punto central del panel.**

Las predicciones numéricas con 5 se ajusta muy bien con los resultados experimentales en todo el rango de cargas considerado; con 10 modos se ajusta muy bien hasta cargas del orden de 1.6 veces la primera carga crítica; mientras que el límite para la combinación con solo dos modos se sitúa por debajo, en torno a 1.1 veces la primera carga crítica (esta diferencia parece estar justificada por el valor de  $C_2$  para esta combinación).

No obstante, para cargas superiores y al contrario de lo que sería esperable, la combinación con 10 modos se ajusta peor que la combinación con 5 modos. Ello es debido a que mientras que en los primeros 6 modos la máxima distorsión aparece en la línea central (en la que sí se toman medidas); en los modos superiores, por el contrario, la máxima distorsión aparece desplazada (en puntos en los que, en general no se dispone

de medida experimental). Así, dado que sólo se han utilizado 4 líneas, cuando en la combinación entran modos superiores al 6º, se pueden producir distorsiones de la geometría que no se corresponden con la realidad. Si se desea mejorar el ajuste, incluyendo para ello más modos de pandeo, será necesario realizar más mediciones de la geometría (más puntos en dirección axial para el caso aquí presentado) para evitar estas distorsiones ficticias. En el análisis realizado, la combinación con 5 modos de pandeo permite representar con suficiente precisión la evolución del panel en todo el rango de postpandeo de interés.

## 7. CONCLUSIONES

Se ha analizado el comportamiento en postpandeo de un panel rigidizado ante carga de presión. Para ello se ha realizado un modelo de elementos finitos en el que se han incluido las imperfecciones geométricas mediante una combinación de modos de pandeo. Los coeficientes asociados a cada modo se calculan mediante un ajuste por mínimos cuadrados entre las medidas de la geometría tomadas del panel real y los correspondientes puntos de la superficie de referencia. Dado que los primeros modos de pandeo no afectan a la geometría de los rigidizadores, dicha superficie de referencia se define en función de medidas tomadas cerca de los mismos.

Finalmente, las predicciones numéricas obtenidas combinando diferentes modos se han comparado con los resultados experimentales obtenidos en el laboratorio. Ello ha permitido concluir que, en el caso aquí presentado, el mejor ajuste se consigue cuando se utilizan los 5 primeros modos de pandeo. La consideración de combinaciones con modos de mayor orden, solo proporcionará mejores resultados si las mediciones de la geometría se realizan de forma que se eviten distorsiones ficticias en la geometría ajustada, lo que, para el caso aquí estudiado, exigirá la consideración de más puntos en la dirección axial.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer la ayuda prestada por D. Carlos Arellano y D. Diego Canales, de la empresa TEAMS, en la fabricación del dispositivo experimental y la realización de los ensayos.

## REFERENCIAS

- HILBURGER M.W., STARNES Jr. J.H. (2002) Effects of imperfections on the buckling response of compression-loaded composite shells. *Int J Non-Linear Mech*, 37, pp. 623-643.
- ROUSE M., AMBUR D.R. (1996) Damage tolerance and failure analysis of a composite geodesically stiffened compression panel. *J. Aircraft*, 33, pp. 582-588.
- STARNES Jr. J.H., KNIGHT Jr. N.F., ROUSE M. (1985) Postbuckling behavior of selected flat stiffened graphite-epoxy panels loaded in compression. *AIAA Journal*, 23, pp. 1236-1246.
- STEVENS K.A., RICCI R., DAVIES G.A.O. (1995) Buckling and postbuckling of composite structures. *Composites*, 26, pp. 189-199.
- ZIMMERMANN R., KLEIN H., KLING A. (2006) Buckling and postbuckling of stringer stiffened fibre composite curved panels - Tests and computations. *Comp. Struct*, 73, pp. 150-161.



## **Estudio de la absorción de energía en elementos tubulares sometidos a impacto de baja energía**

**S.K. García-Castillo, C. Santiuste, S. Sánchez-Sáez, E. Barbero**

Departamento de Mecánica de Medios Continuos y Teoría de Estructuras  
Universidad Carlos III de Madrid, España.

### **RESUMEN**

Se ha estudiado el comportamiento de elementos tubulares fabricados con láminas de tejido carbono/epoxi con dos secciones transversales diferentes, una circular y otra cuadrada, sometidos a impactos de baja velocidad. Se han realizado ensayos en una torre de caída de peso, obteniendo, la fuerza y el desplazamiento máximos, y la energía absorbida. Las energías de impacto seleccionadas se encuentran por debajo de la que produce un daño apenas visible, pero que origina una fuerte reducción de las propiedades residuales. Se ha observado, que la capacidad de absorción de energía de los elementos tubulares de sección circular es ligeramente superior que en los de sección cuadrada, siendo esta diferencia sensiblemente mayor si se considera la energía por unidad de masa.

### **1. INTRODUCCIÓN**

Existen diversos elementos estructurales con una configuración de viga tubular de pared delgada fabricados con materiales compuestos diseñados para absorber la energía asociada a un impacto en una manera progresiva, controlada e irreversible, de forma que reduzcan o no transmitan las fuerzas y aceleraciones generadas durante el impacto al resto de componentes de la estructura. Ejemplos de estos elementos estructurales son el tren de aterrizaje de una aeronave, los patines de un helicóptero o las barras de protección lateral en un automóvil.

Muchos de estos componentes están sometidos, durante su vida en servicio o durante las operaciones de montaje o mantenimiento, a cargas que pueden tener carácter impulsivo y que originan principalmente esfuerzos de flexión. Éste es uno de los principales factores que limitan el uso de los materiales compuestos de tipo laminado (Hawyes et al. 2001) dado que estas cargas pueden originar daño que provoque cambios importantes en el comportamiento del componente estructural. Los impactos de baja velocidad son especialmente críticos para estos materiales dado que producen daño que incluso, aunque no sea detectable visualmente, origina una disminución importante de su resistencia (Ibekwe et al. 2007).

Aunque la mayoría de los estudios sobre la capacidad de absorción de energía de elementos tubulares de pared delgada fabricados con materiales compuestos se centran principalmente en el comportamiento frente a cargas de compresión (Hamada et al.

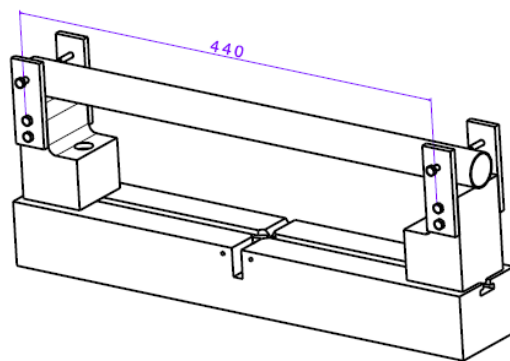
1992, Mamalis et al. 2005, Melo et al. 2008), algunos autores han abordado el estudio de estos elementos frente a cargas estáticas de flexión (Lim et al. 2002, Charoenphan et al. 2004). Sin embargo se han encontrado pocos trabajos sobre la capacidad de absorción de energía frente a impactos de baja velocidad, ya que la mayoría de los estudios en estas condiciones se centran en la rotura de este tipo de elementos (Bouchet et al. 2002, Mamalis et al. 2005).

En el proceso de análisis y diseño de estos elementos es necesario determinar la energía absorbida por la estructura durante el proceso de fallo que se produce cuando están sometidos a impactos de baja velocidad. En este trabajo se ha realizado un estudio experimental del comportamiento frente a impacto de baja velocidad de elementos tubulares fabricados con láminas de tejido carbono/epoxi con dos secciones transversales diferentes, una circular y otra cuadrada, analizando la fuerza y el desplazamiento máximo y la energía absorbida durante el proceso de impacto.

## 2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

En este trabajo se ha estudiado el comportamiento frente a impactos de baja velocidad de elementos tubulares de pared delgada con dos secciones transversales diferentes, circular y cuadrada. Se fabricaron 28 probetas en el Instituto Nacional de Técnica Aeroespacial a partir de láminas preimpregnadas de tejido de fibra de carbono/epoxi (AS4/8552) de Hexcel Composites. Las probetas tienen una longitud total de 480 mm y 2,5 mm de espesor. Los tubos de sección cuadrada tienen 30 mm de lado y los de sección circular un diámetro exterior de 30 mm.

Se realizaron ensayos de flexión en tres puntos en condiciones dinámicas en una torre de caída de peso instrumentada, CEAST Fractovis 6785. Para la realización de los ensayos fue necesario diseñar previamente un dispositivo experimental, prestando especial atención a la cabeza del percutor, para asegurar que no se producía una indentación en la viga, y a los apoyos para garantizar la estabilidad de las probetas y evitar el deslizamiento lateral de los tubos de sección circular durante el impacto (Figura 1).

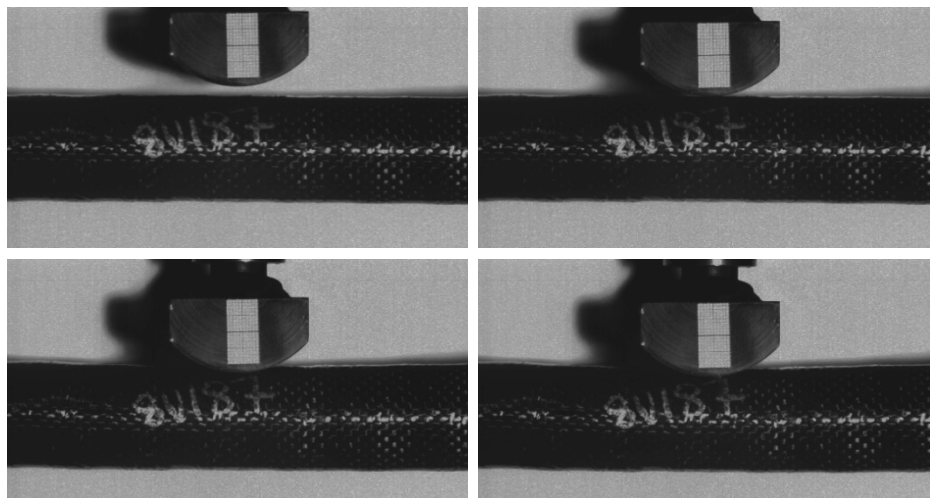


**Fig. 1. Esquema del dispositivo de ensayo de flexión en tres puntos.**

Los ensayos se grabaron con una cámara de alta velocidad PHOTRON ULTIMA, que permitió registrar todo el proceso de impacto (Figura 2). A partir de las imágenes

registradas se estimó la velocidad de impacto y la de retroceso del percutor. Estas imágenes también permitieron identificar el modo de fallo de los elementos tubulares.

Se han realizado ensayos de impacto con energías que varían entre 5 y 30 J. De cada ensayo se obtuvo un registro de la variación de la fuerza de contacto entre el percutor y la probeta con el tiempo. A partir de este registro y de la velocidad de impacto medida con la cámara de alta velocidad, mediante integraciones sucesivas se estimó la variación con el tiempo del desplazamiento del punto de aplicación de la carga y de la energía absorbida por la probeta.



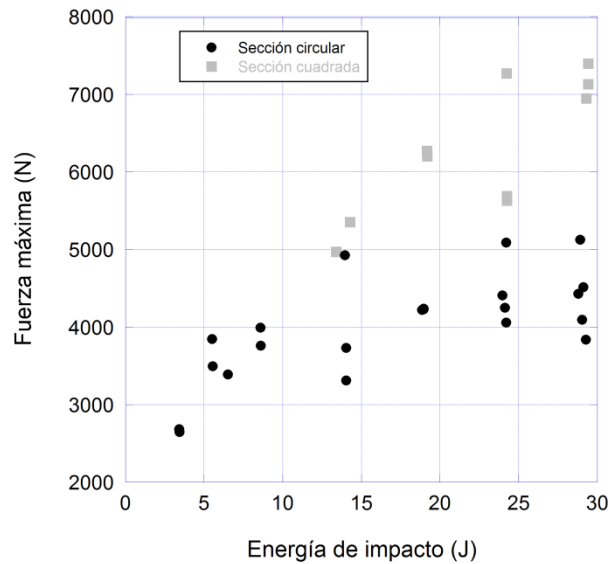
**Fig. 2. Secuencia del proceso de impacto (30 J).**

### 3. RESULTADOS

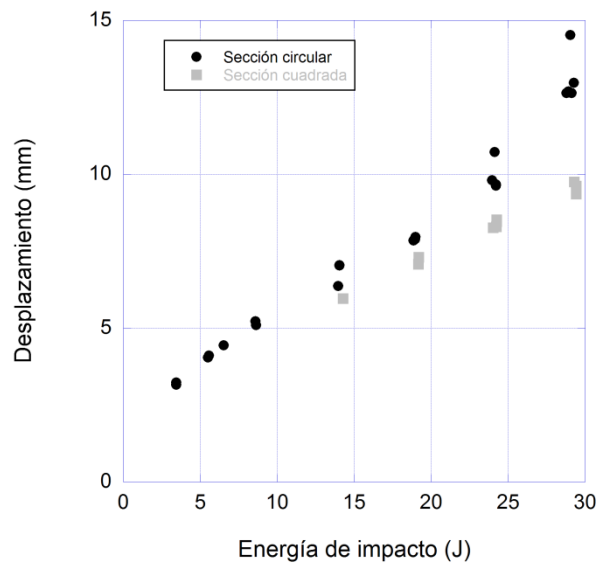
En todos los ensayos se ha determinado la fuerza máxima de contacto entre el percutor y el elemento tubular, el desplazamiento máximo del punto de impacto y la energía absorbida durante el impacto.

En la Figura 3 se muestra el valor máximo del registro de fuerza obtenido en cada ensayo. En ambos tipos de probetas se puede observar la misma tendencia, la fuerza de contacto crece cuando aumenta la energía de impacto. Sin embargo, la fuerza transmitida por el impacto es mayor en los elementos tubulares de sección cuadrada que en los de sección circular.

La Figura 4 muestra el desplazamiento máximo del punto de impacto a diferentes energías de impacto. Se observa que en ambas estructuras el desplazamiento se incrementa con la energía de impacto. Además, se observa que, para energía de impacto cercanas a 15 J, el desplazamiento es semejante en ambas estructuras, sin embargo, esta diferencia se hace mayor a medida que se incrementa la energía de impacto.



**Fig. 3. Variación de la fuerza máxima de contacto en función de la energía de impacto.**

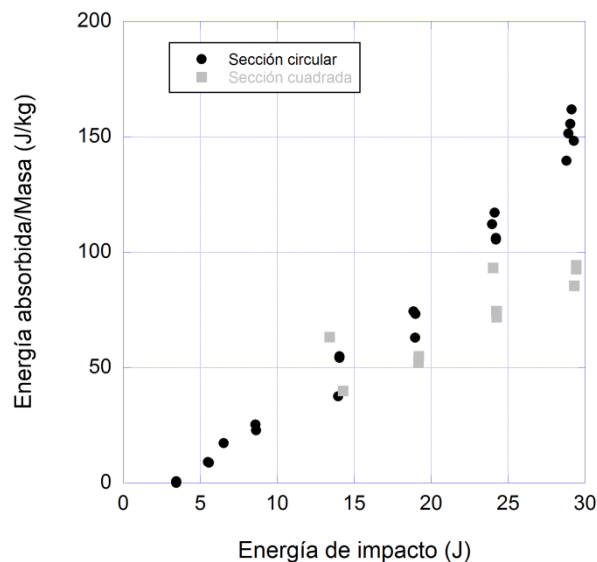


**Fig. 4. Variación del desplazamiento máximo en función de la energía de impacto.**

Asociada a la mayor inercia de la sección cuadrada respecto a la sección circular se ha observado una fuerza máxima más elevada en los elementos con la primera de las secciones, mientras que el desplazamiento máximo es mayor en los de sección circular. Estas diferencias son más marcadas cuando la energía de impacto aumenta, siendo para

la mayor de las energía de impacto ensayada superiores al 44% en fuerza y al 40% en desplazamiento. Este comportamiento podría ser debido a la diferente evolución del daño en ambos tipos de secciones, sugiriendo los resultados que el daño es mayor en los elementos de sección circular.

Para poder hacer una comparación entre ambos tipos de sección es necesario considerar que debido a su geometría las probetas de sección cuadrada tienen una masa mayor que las de sección circular. Por tanto, para estimar cuál de los dos tipos de probeta tiene mayor capacidad de absorción de energía se ha ponderado la energía absorbida dividiéndola por la masa de la probeta. En la Figura 5 se muestra la evolución de esta variable con la energía de impacto para cada tipo de probeta. Se puede observar que las probetas de sección circular absorben más energía que las de sección cuadrada para todo el rango de energías de impacto estudiado, aumentando la diferencia cuando se incrementa la energía de impacto. A partir de estos resultados sería posible recomendar en el diseño de elementos absorbentes de energía la utilización de secciones circulares, con la ventaja de reducir el peso estructural.



**Fig. 5. Variación de la energía absorbida por unidad de masa en función de la energía de impacto.**

Para poder hacer una comparativa entre ambos tipos de sección es necesario considerar que la geometría de las probetas hace que las de sección cajón tengan una masa mayor que las de sección circular. Para estimar cuál de los dos tipos de probeta tiene mayor capacidad de absorción de energía se ha ponderado la energía absorbida dividiéndola por la masa de la probeta. En la Figura 5 se muestra la energía absorbida en cada ensayo dividida por la masa de la probeta en función de la energía de impacto. Se puede observar como las probetas de sección circular absorben más energía que las de sección cajón. De este comportamiento se deduce un mejor comportamiento como elemento absorbente de energía de los elementos tubulares de sección circular, con la ventaja de un menor peso estructural.

## 5. CONCLUSIONES

En este trabajo se ha estudiado la capacidad de absorción de energía de elementos tubulares, de sección cuadrada y circular, sometidos a impactos de baja velocidad.

Los elementos tubulares de sección cuadrada tienen una mayor rigidez que los de sección circular, que implica una mayor fuerza máxima y un menor desplazamiento máximo de los primeros respecto de los segundos. Las diferencias se incrementan cuando la energía de impacto aumenta, lo que sugiere una evolución del daño diferente en ambos tipos de elementos.

La energía absorbida por unidad de masa es mayor en los elementos tubulares de sección circular que en los de sección cuadrada, especialmente para valores de energía altos, lo que indica que la primera de las geometrías podría ser más adecuada en estructuras de absorción de energía.

## AGRADECIMIENTOS

Se agradece a la Dirección General de Investigación y Gestión del Plan Nacional de I+D+i del Ministerio de Ciencia e Innovación el apoyo prestado para la realización de este trabajo a través del proyecto TRA2007-66555.

## REFERENCIAS

- IBEKWE, S.I.; MENSAH, P.F.; LI, G.; PANG, S.-S. Y STUBBLEFIELD M.A. (2007). Impact and post impact response of laminated beams at low temperatures. *Compos Struct.*, 79, pp.12-17.
- BOUCHET, J.; JACQUELIN, E. Y HAMELIN P. (2000). Static and dynamic behavior of combined composite aluminium tube for automotive applications. *Compos Sci Tech.*, 60, pp.1891-1900.
- HAWYES, V.J.; CURTIS P.T. Y SOUTIS C. (2001). Effect of impact damage on the compressive response of composite laminates, *Compos Part A- App S.*, 32, pp. 1263-1270.
- HAMADA, H.; COPPOLA, J.C. Y HULL, D. (1992). Effect of surface treatment on crushing behaviour of glass cloth/epoxy composite tubes. *Composites*, 23, pp.93-99.
- MAMALIS, A.G.; MANOLAKOS, D.E.; IOANNIDIS, M.B. Y PAPAPOSTOLOU, D.P. (2006). The static and dynamic axial collapse of CFRP square tubes: Finite element modelling. *Compos Struct.*, 74, pp. 213-225.
- MELO, J.D.D., SILVA A.L.S. Y VILLENA, J.E.N. (2008). The effect of processing conditions on the energy absorption capability of composite tubes. *Compos Struct.*, 82, pp. 622-628.
- LIM, T.S. Y LEE, D.G. (2002). Mechanically fastened composite side-door impact beams for passenger cars designed for shear-out failure modes. *Compos Struct.*, 56, pp. 211-221.
- CHAROENPHAN S., BANK LC., PLESHA, E. (2004). Progressive tearing failure in pultruded composite materials tubes. *Compos Struct.*, 63, pp.45-52.

## Optimización de paneles rigidizados de materiales compuestos sometidos a cargas termomecánicas

L. Marín <sup>ab</sup>, D. Trias <sup>a</sup>, G. Rus <sup>b</sup>, P. Badalló <sup>a</sup>, E. Martín <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Análisis y Materiales Avanzados para el Diseño Estructural (AMADE), Dept. Ingeniería Mecánica y Construcción Industrial, Escola Politècnica Superior, Universitat de Girona, España

<sup>b</sup> Evaluación No-Destructiva (END lab), Dept. Mecánica de Estructuras, E.T.S.I. de Caminos, Universidad de Granada, España

### RESUMEN

Las cargas térmicas producen en los paneles rigidizados de materiales compuestos tensiones internas y entre elementos, por lo que se considera importante la inclusión de dichos efectos térmicos en el proceso de diseño y optimización.

Se ha elaborado un procedimiento para el diseño geométrico óptimo de paneles de laminados convencionales configurando una serie de sub-problemas en los que se toman diferentes rangos de temperatura junto con una carga a compresión constante para cada uno de ellos usando análisis estáticos. Dicho procedimiento está basado en una estrategia de aproximación global, compuesta por dos pasos: el primero consiste en la obtención de respuesta del panel y está formado por un sistema de redes neuronales entrenadas según análisis de elementos finitos, cuyos resultados son procesados a través de algoritmos genéticos. La finalidad de este segundo paso consiste en la obtención de respuesta de un problema de optimización multiobjetivo.

### 1. INTRODUCCIÓN

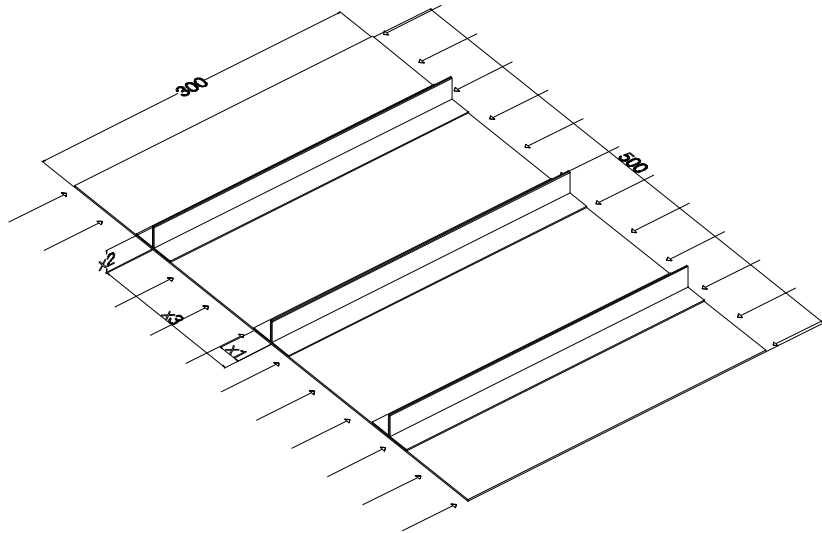
Los paneles rigidizados de materiales compuestos han sido aplicados principalmente para estructuras aeronáuticas por su ligereza y su comportamiento resistente a tracción y a altas temperaturas. No obstante, el mayor inconveniente de este material es su alto coste, por lo que se hace indispensable un buen diseño tecnológico para mejorar sus propiedades con un menor coste.

Esto ha llevado a diversos autores al estudio de la optimización de paneles compuestos, considerando como objetivo frecuente la disminución de la masa, tanto por diseño geométrico como por diseño de la secuencia de apilamiento del laminado.

Este objetivo está frecuentemente sujeto a restricciones como la resistencia a pandeo, tensiones entre elementos, deformaciones... A lo largo del presente estudio se ha realizado un procedimiento de optimización multiobjetivo para el diseño geométrico de paneles rigidizados, donde se minimiza la masa y la deformación por dilatación térmica. El problema de optimización está sujeto, a su vez, a la correspondiente restricción de tensiones entre panel y rigidizador, proporcionada por un criterio de fallo.

## 2. DESCRIPCIÓN DEL PANEL

El problema de optimización se aplica sobre un panel con las siguientes características geométricas indicadas en la Figura 1.



**Fig. 1. Panel rigidizado con variables de diseño consideradas (cotas en mm).**

Los laminados utilizados para estudiar el comportamiento del panel son los definidos en la Tabla 1.

Referencia	Secuencia de apilamiento	Número de capas	Espesor(mm)
Base del rigidizador	( $\pm 45, 0_2, 90, 0$ )	6	1.104
Alma del rigidizador	( $\pm 45, 0_2, 90, 0$ ) <sub>s</sub>	12	2.208
Panel	( $\pm 45, 90, 0$ ) <sub>s</sub>	8	1.472

**Tabla 1. Laminados del panel.**

La Tabla 2 contiene las propiedades elásticas del material compuesto utilizado.

Propiedad	Valor
$E_{11}$ (GPa)	154
$E_{22} = E_{33}$ (GPa)	8.5
$E_{33}$ (GPa)	8.5
$\nu_{12} = \nu_{13}$	0.35
$\nu_{23}$	0.40
$G_{12} = G_{13}$ (GPa)	4.2
$G_{23}$ (GPa)	3.036
$\alpha_{11}$ ( $^{\circ}\text{C}^{-1}$ )	$-0.158 \times 10^{-6}$
$\alpha_{22}$ ( $^{\circ}\text{C}^{-1}$ )	$2.65 \times 10^{-6}$
Densidad( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	1.58

**Tabla 2. Propiedades elásticas del material compuesto.**



### 3. METODOLOGÍA

#### 3.1 Formulación del problema de optimización

Se desarrolla un Problema Multiobjetivo cuya finalidad consiste, por un lado, en minimizar la dilatación térmica en la longitud de aristas libres y, por otro, la disminución de la masa del panel.

Para ello, se establecen los dominios expuestos en la Tabla 3.

Variable geométrica	Mínimo valor	Máximo valor
$x_1$ : base del rigidizador	20	30
$x_2$ : altura del rigidizador	20	30
$x_3$ : distancia entre rigidizadores	100	160

**Tabla 3. Dominios de variables geométricas.**

De forma que el problema de optimización se puede formular como:

$$\begin{array}{ll} \text{Minimizar} & Y = F_j(X_i) \\ \text{Sujeto a} & e(X_i) < e(X_i)_{crit} \end{array} \quad (1)$$

donde  $F_j(X_i) = (F_1(X_i), F_2(X_i))$ , siendo  $F_1(X_i)$  el cambio dimensional del panel y  $F_2(X_i)$  la masa del mismo,  $e(X_i)$  son las tensiones internas entre el panel y el rigidizador y  $e(X_i)_{crit}$  su correspondiente restricción, y  $X_i$  es el espacio de decisión con  $x = (x_1, x_2, \dots, x_m) \in X$ , siendo  $x_m$  las variables de diseño indicadas en la Tabla 3 y  $m$  el número de dichas variables.

#### 3.2 Proceso de optimización

Para abarcar el problema de optimización e investigar la influencia de la diferencia de temperatura en el diseño de optimización, se ha descompuesto el problema inicial en diez sub-problemas de forma que, para cada uno de ellos, se aplican diferentes rangos de temperatura y carga a compresión en las aristas indicadas en la Figura 1.

La idea general ha llevado al desarrollo de un procedimiento (Figura 2) basado en una estrategia de aproximación global, compuesta por dos pasos: el primer paso está definido por un sistema de redes neuronales en el que se adecúa su arquitectura a las diez entradas de cada sub-problema ( $E_n\{(P_n, T_n, t_n)\}$ ) y se entrena por medio de la respuesta del panel obtenida a través del Análisis de Elementos Finitos ( $E_n\{(v_n)\}$ ). Esta red se integra en el Algoritmo Genético, el cual obtendrá el valor óptimo para las variables de diseño indicadas anteriormente.

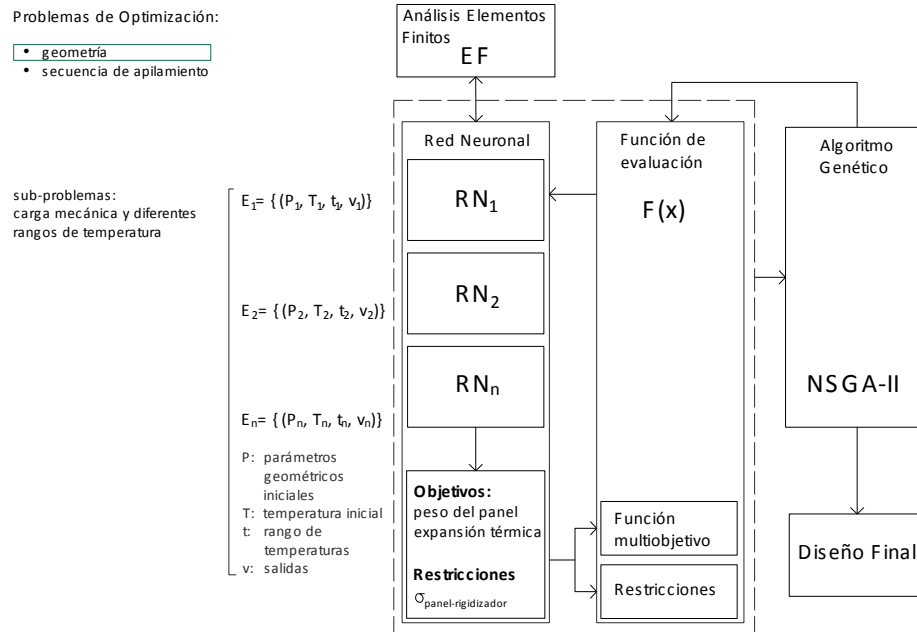


Fig. 2. Proceso de Optimización.

#### a) Análisis. Método de Elementos Finitos

Se han realizado análisis estáticos de Elementos Finitos para generar un patrón de entrenamiento para la Red Neuronal. Estos análisis han sido realizados por medio del software comercial ABAQUS/Standard generando un código Python parametrizado capaz de generar los 252 modelos requeridos para un óptimo funcionamiento de la Red, con sus correspondientes respuestas para cada uno de los sub-problemas.

El modelo de Elementos Finitos ha sido parametrizado en términos de variables  $X_i$  de la formulación del problema de optimización, Eq (1), con elementos Shell S4R.

#### b) Sistema de Redes Neuronales

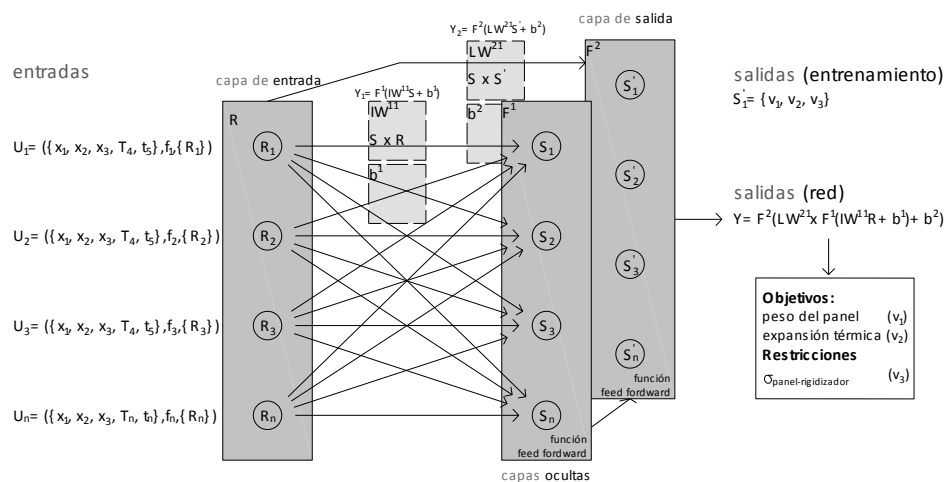
Las Redes Neuronales Artificiales (RNA) son capaces de emular ciertas características propias del cerebro humano como la capacidad de memorizar y de asociar hechos. El hombre es capaz de resolver situaciones que no pueden expresarse matemáticamente gracias a la experiencia y, por tanto, a su aprendizaje. El cerebro humano consta de elementos altamente interconectados llamados neuronas, compuestas principalmente por dentritas (recepción de la señal), el cuerpo de la célula o soma (procesamiento de la señal) y el axón y la sinapsis (transmisión de la señal).

En definitiva, las redes neuronales no son más que un modelo artificial y simplificado del cerebro humano, que es el ejemplo más perfecto del que disponemos para un sistema que es capaz de adquirir conocimiento a través de la experiencia. Una red neuronal es un nuevo sistema para el tratamiento de la información, cuya unidad básica de procesamiento está inspirada en la célula fundamental del sistema nervioso humano: la neurona.

Las señales de entrada a una neurona artificial  $R_n$  son variables continuas en lugar de pulsos discretos, como se presentan en una neurona biológica. Cada señal de entrada pasa a través de una ganancia o peso ( $W$ ), llamado *peso sináptico* o fortaleza de la conexión cuya función es análoga a la de la función sináptica de la neurona biológica. Los pesos pueden ser positivos (excitatorios) o negativos (inhibitorios). Un refuerzo a estas ganancias son las entradas llamadas *bias* ( $b$ ). El nodo sumatorio acumula todas las señales de entradas multiplicadas por los pesos y bias y las pasa a la salida a través de una *función de transferencia* ( $F_p$ ) o, en su caso, *función de activación*. El resultado de esta sumatoria se conoce como *función de propagación o de excitación* ( $Y_p$ ).

La complejidad del problema de partida se resuelve por medio de una adecuada arquitectura con la que conseguimos implementar la información de los diez sub-problemas comentados que, una vez dentro de la red, se irán combinando.

Siguiendo la arquitectura indicada en la Figura 3, se ha obtenido un procesado de datos con errores del orden  $10^{-4}$ . En esta arquitectura, el vector de entrada  $U_n$  de dimensiones  $R_n \times 1$  está comprendido por los parámetros geométricos  $x_m$ , la temperatura inicial  $T_n$  y las variaciones de temperatura  $t_n$ . Por su parte, las salidas de entrenamiento (resultados del cálculo de Elementos Finitos) está definido por el vector  $S'_1$ . Una vez entrenada la red, obtendremos el vector  $Y$ , calculado a partir de las bias y pesos que, adaptados tras su entrenamiento, componen la red.



**Fig. 3: Red Neuronal. Arquitectura**

### c) Algoritmos Genéticos (AG)

Los AG son métodos adaptativos que pueden usarse para resolver problemas de búsqueda y optimización. Están basados en el proceso genético de los organismos vivos. A lo largo de las generaciones, las poblaciones evolucionan en la naturaleza según los principios de la selección natural y la supervivencia de los mejor adaptados, postulados por Darwin (1859). Por imitación de este proceso, los AG son capaces de ir creando soluciones para problemas del mundo real. La evolución de dichas soluciones

hacia valores óptimos del problema depende en buena medida de una adecuada codificación de las mismas.

El problema de minimización se establece en el AG como una función de coste, formulada de la siguiente manera:

$$F_c = \sum w_j \cdot \frac{F_j(X_i)}{f_j} \quad (2)$$

donde  $w_j$  son los pesos o ponderaciones atribuidos a cada una de las funciones objetivo, y  $f_j$  son los factores de escala de cada una de las funciones objetivo.

Tanto el AG como la RNA han sido implementadas en el software Matlab.

#### 4. CONCLUSIONES Y TRABAJO FUTURO

##### a) Conclusiones

Se ha conseguido un buen funcionamiento de la RNA, cuya arquitectura puede ser utilizada para otros procesos de optimización.

##### b) Trabajos futuros

Se realizarán nuevos modelos de entrenamiento con criterios de fallo más apropiados como podría ser el LaRC (Dávila et al. 2005) y se implementará el problema multiobjetivo en algoritmos basados en la jerarquización de Pareto.

#### AGRADECIMIENTOS

Este estudio ha sido financiado por el Ministerio de Educación y Ciencia mediante el proyecto DPI2009-08048 y mediante la beca predoctoral BES-2010-042387 otorgada al primer autor.

#### REFERENCIAS

- ABAQUS 6.9 (2009). Online Documentation Build ID: 2009\_04\_06-12.43.40 32904.
- ABDALLA MM., GÜRDAL Z., ABDELAL GF (2009). Thermomechanical response of variable stiffness composite panels. *Therm Stress*, 32:187-208.
- AUTIO M. (1999). Optimization of coupled thermal-structural problems of laminated plates with lamination parameters. *Struct Multidisc Optm*, 21: 40-51.
- BISAGNI C., LANZI L. (2002). Post-buckling optimisation of composite stiffened panels using neural networks. *Composite Structures*, 58:237-247.
- DÁVILA C.G., CAMANHO P.P., ROSE C. A., (2005). Failure criteria for FRP laminates. *Journal of Composite Materials* 39 (4), 323-345.
- DEB, K. PRATAP, A. AGARWAL, S. Y MEYARIVAN, T. (2002). A fast and elitist multiobjective genetic algorithm: NSGA-II. *IEEE Transactions on Evolutionary Computation*, 6(2):182-197.
- MATLAB. Using MATLAB manual. *The Math Works Inc., Natick, MA*.

## Effects of atmospheric pressure plasma as surface treatment for adhesive bonding of aeronautical epoxy/carbon fibre composite laminates

**Javier Sánchez Serrano,**

Departamento de Desarrollo, Planta y Laboratorios, FIDAMC, España.

**S. Lazcano Ureña,**

Departamento de Investigación y Tecnologías, AIRBUS, España.

**A. Ureña Fernández**

Dpto. Ciencia e Ingeniería de Materiales, ESCET, Univ. Rey Juan Carlos, España.

### ABSTRACT

In this paper, effects of two different Atmospheric Pressure Plasma (APP) surface treatment conditions for HEXCEL aeronautical epoxy/carbon fibre composite adherends were investigated. The thermoset laminates were in contact with a fluorinated release film during the manufacturing process, so that specific morphologies and surface residues were examined to assess the feasibility of this technique as a surface pre-treatment. APP surface modifications were demonstrated by Contact Angle (CA) measurements, Surface Free Energy (SFE) analysis, X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS), and Scanning Electron Microscopy (SEM). As a result, promising increases in both wettability and potentially beneficial surface topographies were observed.

### 1. INTRODUCTION

In the last 40 years, the aeronautical industry has shown an increasing tendency to incorporate Carbon Fibre Reinforced Composites (CFRP) materials in primary structures for cost and weight savings advantages, associated with fuel consumption decreases [1]. In this industry, quality assurance is critical for obvious safety reasons, leading to the implementation of reliable manufacturing processes that ensure the final output of the components. As a result of these production processes, the surface of composite materials may be contaminated with release agents (i.e., to prevent adhesion of the composites to the moulds in which they are cured), exhibiting detrimental characteristics for subsequent bonding operations [2, 3, 4 and 5]. Surface preparation not only serves to remove contamination (i.e., fluorocarbon and silicon release agents), but may also increase the surface area for bonding, promote micromechanical interlocking and/or chemically modify a surface. The main methods of surface preparation prior to adhesive bonding of aeronautical components manufactured with CFRP has traditionally been carried out by means of solvent degreasing, mechanical abrasion and use of peel-ply technique. These methods are often used in combination [4, 5 and 6]. The major drawback is the fact that, it is usually carried out by hand, which causes its limited repetitiveness and its great dependence of the operator [5 and 6]. Furthermore, care must be taken to ensure that only the chemistry and morphology of a thin surface layer is modified, avoiding breaking reinforcing fibres, affecting the bulk properties of the composite and, in short, weakening the adhesive bond [4]. It should be also noted that the use of these solvents in cleaning and surface preparation processes present risks of

inflammability as well as safety and hygiene problems for operators [2, 3 and 5]. The alternative of stripping off a peel-ply fabric with subsequent cleaning through organic solvents involves a huge amount of parameters intervening in the process and that may affect the efficiency of the adhesive bond, requiring constant quality controls [4 and 5]. Therefore, it is of paramount importance to determine a reliable, cheap, continuous and reproducible method that may replace the aforementioned ones [5]. Alternatives like grit blasting, laser, ultraviolet radiation and plasma have shown some potential in various screenings [1, 2, 5, 6, 7, 8, and 9], but none has found entry into series production yet, mainly due to a lag of methods for adequate assessment of surface quality. Atmospheric Pressure Plasma (APP) technique under controlled process conditions has been demonstrated to be effective at improving adhesive bonding strength and paint adhesion on polymers, particularly as a tool for activation, cleaning (i.e., contaminants removal), increasing surface energy (i.e., by changing the surface structure) [5, 6, 10, 11, 12, and 13] and, prior bonding or painting, it has not appreciably lose its properties for reasonable storage times [5, and 11]. In addition, this technology does not require auxiliary operations, and is susceptible of being automated and set up in mass production systems.

## 2. EXPERIMENTAL

### 2.1 Materials

In this work hand prepreg lay-up and subsequent autoclave curing has been selected as sample manufacturing technique of the different coupons specifically fabricated for each surface characterization technique, with stacking sequences of [0]<sub>8</sub>. APP technique for surface preparation on CFRP has been studied using a HEXCEL (Hexcel Corporation, Stamford, Connecticut, USA) high performance aerospace prepreg contaminated with an Ethylene-TetraFluoroEthylene (ETFE) release film, namely RICHMOND (Richmond Aircraft Products, Inc., Norwalk, California, USA) VAC-PAK A-6200.001.

### 2.2 APP-System

The surfaces of the CFRP used in this project have been pre-treated by means of an APP jet device supplied by PlasmaTreat (Steinhagen, Germany). The APP novel process was integrated in a pilot scale test work machine manufactured by Accudyne (Newark, DE, USA). This APP system can be described as a pulsed gliding arc discharge [6] and consists of three main components: a FG3002 power generator, a high voltage transformer box and three non-rotating PFW10 plasma jets. On the one hand, the generator converts the incoming electrical signal into a stepped high-frequency pulsed current, which passes through the transformer which steps up the voltage. On the other, a constant flow of clean compressed air at a pressure of 5.0 bar is blown from the industrial network to the system through a different circuit. Then, both the gas and the voltage are combined into the plasma jet chamber generating highly reactive APP species [11]. Different combinations between both, the distance substrate/plasma stream and the treatment speed, have led to the high and low APP conditions studied in this work.

### 2.3 Contact Angle (CA) measurements

CA measurements have been carried out according to the related Airbus Specification [14] using a KSV CAM 101 (KSV Instruments, Inc., Helsinki, Finland) goniometer and

employing distilled water, di-iodomethane, ethylene glycol, o-tricresyl phosphate and  $\alpha$ -bromonaphthalene as test liquids.

#### 2.4 Surface Free Energy (SFE) according to Owens-Wendt-Rabel-Kaelble (OWRK)

This method consider the SFE of a solid as being a compromised of two components: dispersive and polar [15 and 16]. To apply this method, the polar and disperse component surface tensions for the probe liquids of known surface tension [17] shall be combined with CA measurements. In a linear regression of the plot of  $y$  against  $x$ , the polar component is obtained from the square of the slope of the curve  $m$  and the dispersive from the square of the ordinate intercept  $b$  (Figure 1).

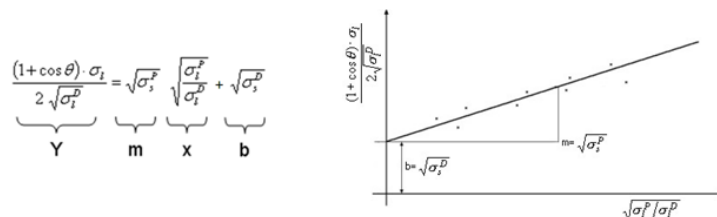


Fig. 1. Disperse and polar fractions of the surface tension of a solid by OWRK.

#### 2.5 Elemental surface composition

X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) Quantum 2000-Scanning ESCA Microprobe (Physical Electronics, Inc., Eden Prairie, MN, USA) has been used to investigate the elemental composition and chemical state of the elements (i.e., except for the cases of hydrogen and helium) in the APP treated samples.

#### 2.6 Surface Topography

Scanning Electron Microscopy (SEM) is a technique for the observation of surfaces and is thus especially applicable to the examination of the microstructure of adherends and failure surfaces [18]. To analyze the surface morphology of the selected samples, Philips XL30 ESEM (Royal Philips Electronics, Amsterdam, the Netherlands) and Hitachi S-4700 SEM (Hitachi Data Systems Corporation, Santa Clara, California, USA) have been used. The scanning voltage have been comprised between 15-20 kV, and the samples have been coated using platinum with a thickness ranging from 5-10 nm.

### 3. RESULTS

#### 3.1 Wettability and Surface Free Energy (SFE)

The effects of different APP treatments on the wetting behaviour have been investigated by means of CA analysis and OWRK SFE calculations, as displayed in Table 1.

Surface treatment	Average Contact Angle (°)					SFE (mJ/m <sup>2</sup> )		
	H <sub>2</sub> O	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> I <sub>2</sub>	C <sub>21</sub> H <sub>21</sub> O <sub>4</sub> P	C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> Br	×	×	Total
No APP	84 ± 3	76 ± 3	59 ± 5	55 ± 3	43 ± 2	3	26	29
Low APP	61 ± 3	42 ± 2	75 ± 2	59 ± 2	66 ± 3	24	15	39
High APP	31 ± 3	15 ± 1	45 ± 3	23 ± 2	41 ± 3	33	25	58

Table 1. Effects of different APP treatments in CA and SFE.

One interesting phenomenon related to the CA measured on the ETFE substrates has been that APP treatment has interacted differently depending on the nature of the test

liquids. On the one hand, polar liquids (i.e.,  $\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ ) have developed hydrogen bonding between the polar groups in the test liquids and the more polar sites in the substrate (incorporation of oxygen on active sites of the surface after APP), resulting in better wettability. Thus, a direct relationship between the APP “power” has been found (i.e., the highest the APP the lowest the CA). On the other hand, the interaction across the interface between the non-polar liquids (i.e.,  $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{O}_4\text{P}$ ,  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{Br}$  and  $\text{CH}_2\text{I}_2$ ) and the ETFE surface has shown a particular behaviour when fluorine has not been removed after low APP surface treatment. In this case, APP treatment has boosted the magnitude of the existing electrostatic repulsion between fluorine (EFTE) and the presence of highly electronegative elements in the non-polar liquids, since interfacial rearrangements of the functional groups in combination with fluorine have occurred, and therefore, they are considered as contributing factors to this poor wettability performance. The SFE values obtained from APP experiments on ETFE surfaces have agreed well with the predictions of CA data and, in the case of high exposure, have been double the SFE of the specimen without surface treatment (e.g., 58 to 29  $\text{mJ/m}^2$ ). It is noteworthy that this increment is mainly due to the production of polar groups derived from the APP treatment. As known, polar groups favour chemical bond formation and these species will play an important role when the selected adhesives will be applied <sup>[18]</sup>.

### 3.2 Chemical composition

Quantitative values of the elemental composition and high-resolution  $\text{C}_{1s}$  XPS spectra of the APP treated and untreated specimens are shown in Table 2.

APP	Atomic concentration (%)						Carbon functional component (%)				
	C	N	O	F	Si	S	C-C	C-O	C=O	O=C-O	C-F <sub>x</sub>
No	57.5	2.1	11.8	25.4	2.7	0.5	47	38	-	-	15
Low	55.4	1.8	17.7	23.4	1.5	0.2	37	31	10	6	16
High	55.2	3.5	26.7	10.2	3.7	0.7	54	28	4	7	7

**Table 2. XPS analysis of composite-ETFE surfaces under different APP conditions.**

It is clear from Table 2 that after APP, an increase in oxygenated species has occurred. Besides, high APP has been able to remove fluorine from the surface, while low APP parameters have not shown such a modification. It is noticeable that low APP treatment has shown a high standard deviation in the results. A complete set of low APP samples (three different samples with the same treatment) has been tested again to verify this dispersion, leading to the conclusion that this scatter in the results is unquestionable. Thus, it could be concluded that high and low APP treatments have affected fluorine removal on composite-ETFE laminates as shown in Figure 2.

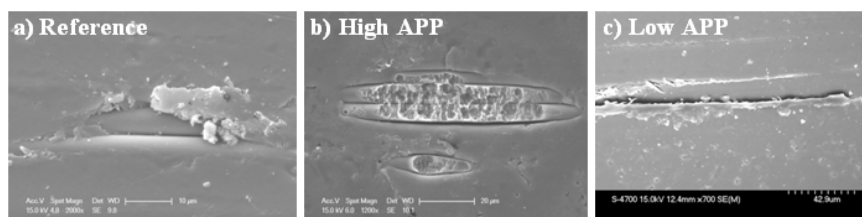


**Fig. 2. Degree of fluorine removal after different APP treatments.**

### 3.3 Surface topography

Topographical changes on composite-ETFE laminates due to high and low APP exposure have been studied by means SEM, as shown in Figure 3.





**Fig. 3.** SEM micrographs showing composite-ETFE laminates after APP exposure.

Figure 3a shows the SEM image of a flat surface for the raw samples with a small amount of fibres partially uncovered by the epoxy resin system. Figure 3b reveals that the specimens under high APP exposure has exhibited a defined cratered structural alteration spread all over the surfaces of preferential uncovered fibres, although apparently any damage to the resin has been observed at this magnification. Nevertheless, it should be noted that only a small amount of the exposed fibres were eroded by APP treatment and, therefore, this effect is localized to a particular position (as shown in Figure 3b). In addition, the high APP treatment has completely ablated away dirt particles and the matrix material near the uncovered fibres and, as a consequence, the slightly uncovered fibres from the untreated specimens shown in Figure 3a have been completely uncovered by the resin system. Therefore, it seems quite plausible that, among the negligible amount of uncovered fibres, those less covered by the resin has been more likely to be affected by APP treatment. One of the factors clearly emerging from this study at low magnifications has been that no significant morphological changes have been found after low APP treatments (Figure 3c). Besides, residues of release film have been found after low APP treatment, revealing its low cleaning effect. At higher magnification, fibres partially uncovered by the epoxy resin system have revealed the same structure as the untreated surfaces observed in Figure 3a. Therefore, a lack of the morphological features expected to contribute as mechanical interlocking on composite-ETFE surfaces have been corroborated by SEM analysis.

#### 4. CONCLUSIONS

In this preliminary study, APP has been demonstrated to be a promising surface treatment for composite-ETFE laminates. APP effects on the adherents to be bonded can be summarized as follows: *surface cleaning*: the APP treatment has removed adsorbed monolayers of release contaminants (e.g., fluorine values have been decreased from 25 to 10 at.%) by the formation of volatile reaction products when active species of the plasma have interacted with the laminates surface. Such surface reactions have resulted in significant increases in wettability. *Surface activation*: APP treatment has provided oxygen-containing groups (e.g., 4% carbonyl (C=O) and 7% carboxyl (O=C-O)) in the case of high exposure) to the laminate, activating the surface and increasing the chemical species able to interact with the adhesive film (or coating). These groups favour both, hydrogen and van der Waals bonds (i.e., critical for adhesive-bonding assembly of composites) and maximized the area and intimacy of contact between the phases, increasing the SFE from 29 to 58 mJ/m<sup>2</sup> (mainly its polar component). *Matrix ablation*: It has been confirmed that APP-cleaned substrates have shown no apparent surface damage, whereas the new-formed regular morphological features at micro-scale level (i.e., uncovered fibers) are thought to provide higher degree of roughness,

promoting mechanical interlocking and therefore increasing the surface area to be bonded/painted. This mechanism is believed to play an important role in improving adhesion properties. In general, good wetting (i.e., high SFE) sets the basis of good adhesion properties. However, there is no absolute correlation between SFE and bond strength and, therefore, high SFE alone does not guarantee better adhesion and other influences should be taken into consideration <sup>[18]</sup>. Further mechanical tests (e.g., shear strengths and fracture toughness energy of bonded joints) will assess if the combination of the above-mentioned physico-chemical effects induced by APP treatment (i.e., surface cleaning, creation of polar functional groups and subsequent chemical linkages at the interface, and increased roughness) lead to acceptable bonding properties.

#### REFERENCES

- [1]EADS CORPORATE RESEARCH CENTRE. (2004). The research requirements of the transport sectors to facilitate an increased usage of composite materials. Part I: The Composite Material Research Requirements of the Aerospace Industry.
- [2]BOERIO, F. J. (2006). Effect of Grit-Blasting on the Surface Energy of Graphite/Epoxy Composites. *The Journal of Adhesion*. 82, pp. 19-37.
- [3]CHAUDHURY M. & POCIUS A.V. (2002). Adhesion Science and Engineering *Volume 2, Surfaces, chemistry and applications*. Elsevier.
- [4]HOLLOWAY, L & LEEMING, M.B. (2003). Strengthening of reinforced concrete structures: using externally-bonded FRP composites in structural and civil engineering. *Woodhead Publishing Limited*.
- [5]LAZCANO UREÑA, S. (2007). Method of surface treatment of composite material structures with atmospheric plasma beams. *U.S. Patent Application 20070074737*.
- [6]ABiTAS (Advanced Bonding Technologies for Aircraft Structures). (2006-2010). *Project co-funded by the European Commission within the 6<sup>th</sup> Framework Programme*.
- [7]LUBIN, G & PETERS, S. T. (1998). Handbook of composites. *Chapman and Hall*.
- [8]KIM, J.M, KIM, J.K, LEE D.G. (2003). Ultraviolet surface treatment for adhesion strength improvement of carbon/epoxy composite. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 17 (11) pp. 1523-1542.
- [9] BENARD Q., FOIS M., GRISEL M., LAURENS P. (2006). Surface treatment of carbon/epoxy and glass/epoxy composites with an excimer laser beam. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 26 pp. 543-549.
- [10]TENDERO, C. & TIXIER, C. (2006). Atmospheric pressure plasma: a review. *Spectrochimica Acta Part B*, 61, pp. 2-30.
- [11]A. KNOSPE, CRISTÓBAL, M.A. Plasmamatreat (2007-2011) [www.plasmamatreat.es](http://www.plasmamatreat.es)
- [12]FONT, G. (2006) Boundary Layer Control with Atmospheric Plasma Discharges. *American Institute of Aeronautics and Astronautics (AIAA)*. 44, 7, pp. 1572-1578.
- [13]REECE ROTH, J. (2001). Industrial Plasma Engineering: Applications to nonthermal plasma processing. Institute of Physics Pub.
- [14]AITM 2-0058. (2007). Contact angles measurements for surface wettability evaluation. *Airbus Test Method*.
- [15]RULISON.C. So You Want to Measure Surface Energy. (1999). *Tech. Note #306*.
- [16]FRIDMAN.A. (2008). Plasma Chemistry. *Cambridge University Press*.
- [17]KINLOCH, A.J. (1990). Adhesion and Adhesives. *Imperial College of Science and Technology. University of London. Chapman and Hall*.
- [18] D. E. PACKHAM.(2005). Handbook of Adhesion. *John Wiley & Sons, Ltd*.
- [19]COGNARD. P. (2006). Handbook of adhesives and sealants: General knowledge, application of adhesives and new curing techniques, *Volume 2. Elsevier*.

## Comparación de algoritmos genéticos en rigidizadores de material compuesto sometidos a cargas de compresión

P. Badalló, D. Trias, L. Marín, J.A. Mayugo

AMADE, Escola Politècnica Superior, Universitat de Girona, Spain.

### RESUMEN

El presente trabajo compara tres tipos de Algoritmos Genéticos: Algoritmo genético de ordenamiento no-dominado (NSGA-II), micro algoritmo genético basado en archivo (AMGA) y algoritmo genético de zona de cultivo (NCGA). La comparación se efectúa con respecto a su capacidad para resolver la optimización de la geometría de un rigidizador en forma de T hecho de material compuesto sometido a compresión maximizando la carga crítica de pandeo y minimizando su peso. Como restricción se tiene en cuenta el criterio de fallo LaRC para descartar los casos donde el daño ocurra. Para realizar la comparación se utiliza el software comercial de optimización Isight<sup>TM</sup> juntamente con ABAQUS<sup>TM</sup>.

### 1. INTRODUCCIÓN

En los sectores aeronáutico y aeroespacial es común el uso de paneles rigidizados de material compuesto. El rigidizador, que puede responder a distintas geometrías, proporciona al panel capacidad de carga adicional, sobretodo frente a cargas de compresión, suponiendo un incremento de peso bajo. La optimización de la geometría y secuencia de apilado de este tipo de estructuras ha sido fruto de numerosos estudios en los últimos años. La mayoría de los estudios sobre optimización utilizan como método los Algoritmos Genéticos (AG) (Goldberg 1989).

### 2. CASO ANALIZADO

En este estudio se ha analizado un rigidizador en forma de T (Figura 1) de laminado de fibra de carbono sometido a compresión. El ensayo consiste en aplicar una carga de compresión pura a través de los *pottings*, que son unos elementos metálicos mecanizados para que el rigidizador pueda ser introducido en estos y posteriormente fijados a partir de la aplicación de resina. En este análisis se ha considerado una zona inicial dañada debido a un impacto. Este daño inicial está localizado en la zona vertical del rigidizador justo el centro del espécimen. Se ha estudiado la carga crítica de pandeo ( $P_{cr}$ ) y la masa del rigidizador.

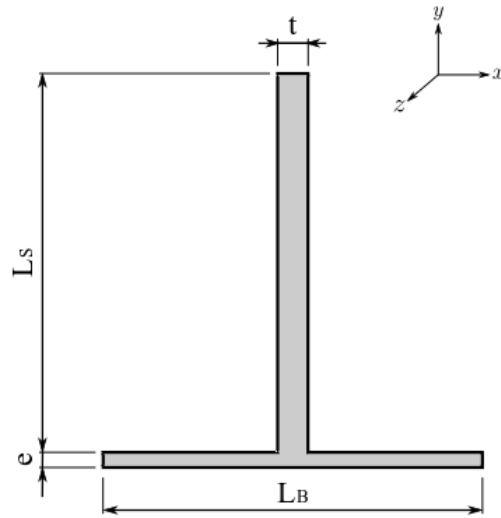


Fig. 1. Sección del rigidizador.

### 2.1. Ensayo virtual

Con el uso de ABAQUS<sup>TM</sup> como software comercial de elementos finitos (EF) se ha simulado un ensayo virtual mostrado en la Figura 2. En la misma figura se puede ver la zona dañada debido al impacto, la zona de aplicación del desplazamiento en el eje Z, la fijación de la rotación en el eje X en la zona de aplicación del desplazamiento y las condiciones de contorno que simulan los *pottings*. En la zona degradada y sus proximidades, se ha aplicado el criterio de fallo LaRC (Dávila et al. 2005). Solo se ha aplicado en esta zona para reducir el tiempo de cálculo ya que se conoce que el daño aparecerá en la zona dañada inicialmente.

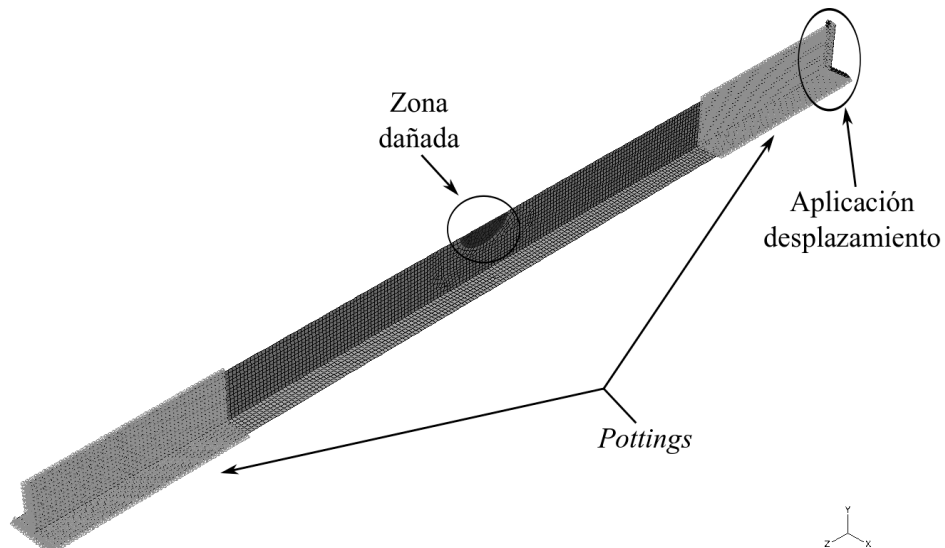
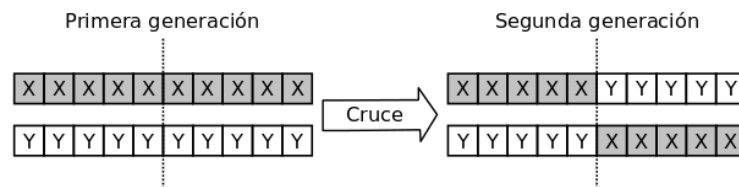


Fig. 2. Ensayo virtual.

### 3. ALGORITMOS GENÉTICOS

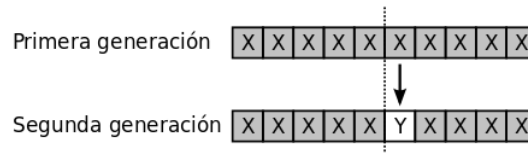
Los llamados algoritmos genéticos son una familia de métodos de optimización que se basan en el concepto de la evolución natural: la supervivencia de los mejor adaptados, es decir, los mejores miembros de una especie tienen más posibilidades de pasar sus características a futuras generaciones para, así, mejorarla. Para implementar esto es necesario el uso de tres operadores:

1. *Operador de selección*: Crea o elimina los individuos con mayor o menor fortaleza, respectivamente.
2. *Operador de cruce*: Permite el intercambio de algunas características entre dos o más miembros. Dos individuos, nombrados padres, pueden intercambiar algunas características para generar dos nuevos miembros, nombrados hijos. La Figura 3 muestra un esquema del proceso de cruzamiento.



**Fig. 3. Esquema del proceso de cruce.**

3. *Operador de mutación*: Con este operador algunos miembros de la población experimentan cambios aleatorios en su estructura genética, de este modo se evita la pérdida de información genética que pudiera ser importante durante la fase de cruce. La Figura 4 muestra un esquema del proceso de mutación.

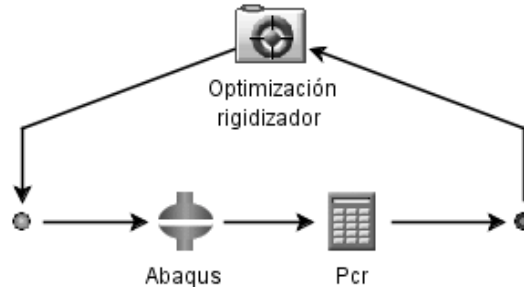


**Fig. 4. Esquema del proceso de mutación.**

En este estudio se utilizan y comparan tres AG distintos: Algoritmo genético de ordenamiento no-dominado (NSGA-II) (Deb et al. 2002), micro algoritmo genético basado en archivo (AMGA) (Tiwari et al. 2002) y algoritmo genético de zona de cultivo (NCGA) (Watanabe et al. 2002).

### 4. OPTIMIZACIÓN

Para realizar la optimización se ha utilizado el software comercial Isight<sup>TM</sup>. Este software permite ejecutar diferentes tareas de forma cíclica. En nuestro caso se ha utilizado para hacer un análisis con EF y un cálculo de la carga crítica posterior durante el proceso de optimización. De este modo se crea un esquema de funcionamiento (Figura 5) para que se pueda ir realizando la optimización con el AG seleccionado.



**Fig. 5. Esquema del proceso de optimización en Isight™.**

Las variables de diseño son las longitudes de la base del rigidizador ( $L_B$ ) y de su parte vertical ( $L_S$ ). El objetivo de la optimización es maximizar  $P_{cr}$  y minimizar el peso del rigidizador, priorizando la  $P_{cr}$ . El criterio de fallo se ha aplicado como restricción para eliminar los casos donde se haya iniciado el daño del rigidizador.

Una vez diseñado el esquema de optimización se ejecutan los diferentes AG con modos de inicialización distintos:

1. *Aleatorio*: Se genera una nube de casos aleatorios para la primera generación.
2. *Población inicial*: Se generan los casos de la primera generación de manera distribuida dentro del espacio de diseño.
3. *Solución inicial*: Se generan una nube de casos próximos a la geometría inicial ( $L_B = 24\text{mm}$  y  $L_S = 25\text{mm}$ ) para la primera generación.

## 5. COMPARACIÓN

Los AG han sido comparados entre ellos con los distintos modos de inicialización. En la comparación se ha tenido en cuenta el tiempo total de realización de la optimización, la evolución del frente de Pareto (Figura 6), las generaciones necesarias para llegar al resultado óptimo según el modo de inicialización (Figura 7) y la similitud del resultado óptimo obtenido por el AG comparado con la solución analítica del caso.

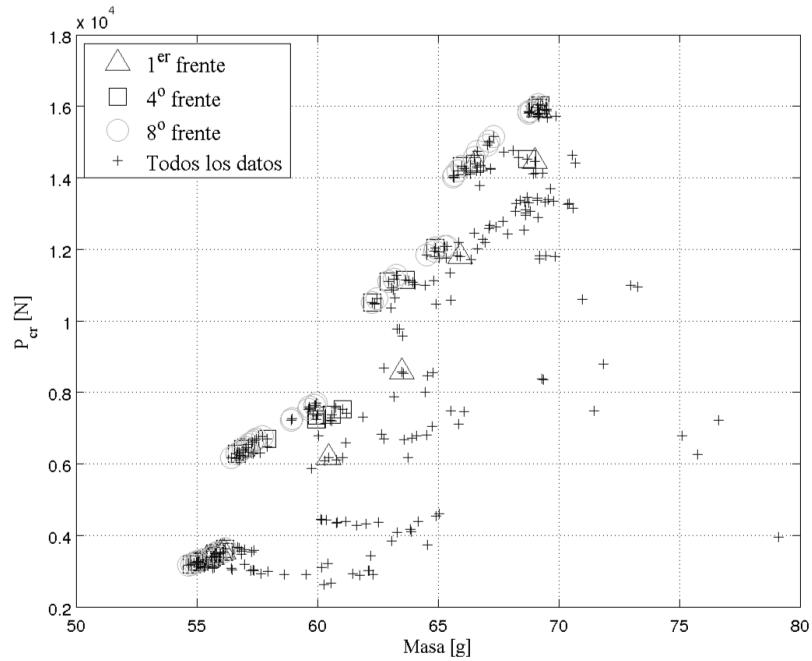


Fig. 6. Evolución de los frentes de Pareto para NSGA-II.

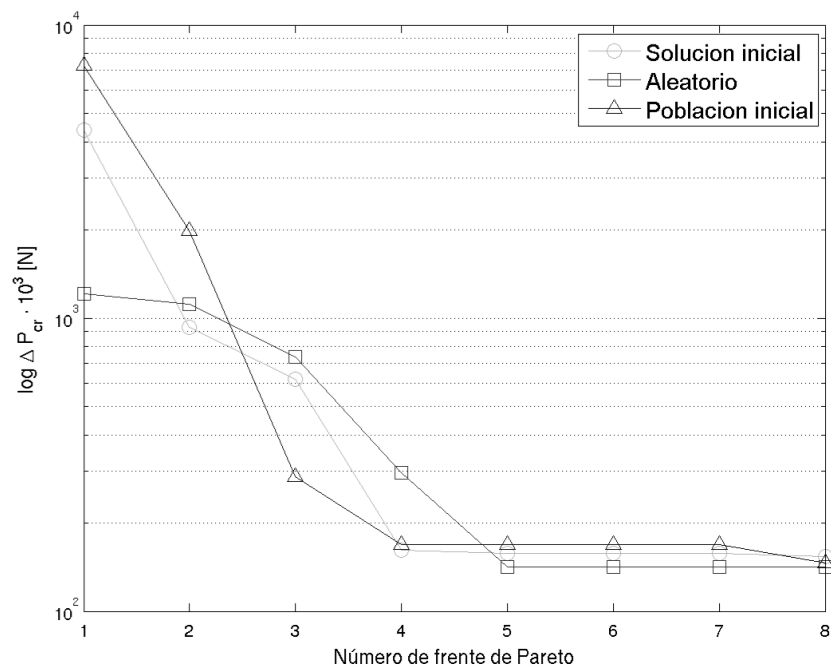


Fig. 7. Evolución del diferencial con el óptimo final según la evolución del frente de Pareto para AMGA.

## 6. CONCLUSIONES

Se ha presentado un estudio para la comparación de distintos AG en el caso estructural de un rigidizador en forma de T, hecho de material compuesto y sometido a compresión. Esta comparación ha podido determinar cual de los AG tiene unas prestaciones más adecuadas al caso estudiado.

## AGRADECIMIENTOS

El primer autor agradece la financiación del presente trabajo por la Universitat de Girona a través de la beca de investigación BR2011/02. También se agradece la financiación del Ministerio de Educación y Ciencia mediante el proyecto DPI2009-08048.

## REFERENCIAS

- DÁVILA, C.G., CAMANHO, P.P., ROSE, C. A., (2005). Failure criteria for FRP laminates. *Journal of Composite Materials* 39 (4), 323-345.
- DEB, K. PRATAP, A. AGARWAL, S. y MEYARIVAN, T. (2002). A fast and elitist multiobjective genetic algorithm: NSGA-II. *IEEE Transactions on Evolutionary Computation*, 6(2):182-197.
- GOLDBERG, D.E. (1989). Genetic Algorithm in search, optimization, and machine learning. *Addison-Wesley publishing company, Inc.*
- TIWARI, S. FADEL, G. KOCH, P. y DEB, K. (2008). AMGA: An archive-based micro genetic algorithm for multi-objective optimization. *In Proceedings of the Genetic and Evolutionary Computation Conference, GECCO 2008, pages 729-736.*
- WATANABE, S. HIROYASU, T. y MIKI, M. (2002). Neighborhood cultivation genetic algorithm for multi-objective optimization problems. *In Proceedings of the Genetic and Evolutionary Computation Conference, GECCO 2002, pages 458-465.*



## Numerical simulation by VCCT of a compressive stringer-stiffened curved composite panel test

J. Torrent Collell, J. A. Mayugo, M. Crescenti, J. Torres

AMADE, Departamento de Ingeniería Mecánica y de la Construcción Industrial,  
Universitat de Girona, Spain

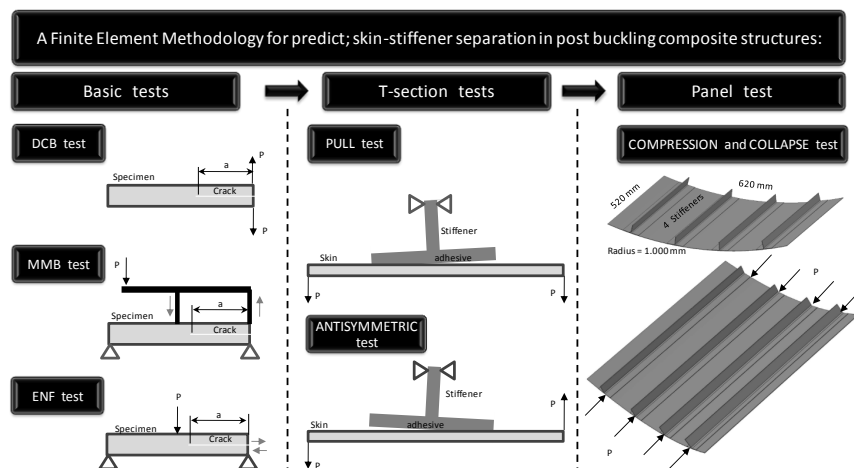
### ABSTRACT

The use of composite materials in the aerospace industry is experiencing a large increase in recent years to build commercial aircraft fuselages. COCOMAT project had aimed to study and to improve the behaviour of this type of structures. In this work, a simulation has been made with the finite elements method with a COCOMAT project panel, see on the right of figure 1. This rectangular curved panel with four stiffeners was submitted to a compressive load with the possibility of buckling. Using the commercial software ABAQUS/CAE, a buckling analysis has been made of this substructure with finite elements type “shell”. The behaviour of the adhesive bonding between skin and four stiffeners has been simulated using the standard VCCT of ABAQUS. Its propagation of failure was analysed. The obtained results have been contrasted with experimental real results of the panel. Results gave a very accurate simulation of the panel behaviour with buckling, post buckling and collapse loads.

### 1. INTRODUCTION

#### 1.1 Analysis methodology

A methodology was implemented for the initiation of skin-stiffener separation damage and collapse analysis of composite structures taking into account the interlaminar damage of the composite material IM7/8552 and the adhesive material FM 300 separation; the methodology is shown in figure 1.



**Fig. 1. Schematic view of the analyse procedure.**

The methodology combines three types of test specimen;

- 1) Basic tests; DCB test, MMB test and ENF test
- 2) T-section tests; PULL test, PUSH test and ANTISYMMETRIC test.
- 3) A panel test; COMPRESSION / COLLAPSE test.

This methodology was used to study the adhesive properties, the adhesive behaviour, the initiation zone of the adhesive separation and the interlaminar damage growth. Also it was utilized to know the capability and the accuracy of the ABAQUS/CAE to simulate the growths and evolution of the cracks using VCCT.

### 1.2 Initiation of interlaminar damage

The approach for predicting the initiation of interlaminar damage in the skin–stiffener interface was based on a global technique. In this technique, different global 2D solid section models of the full specimens and a global shell model of the full structure were used to determine the initiation of interlaminar damage and its evolution. In all models two strength criterions were monitored in all elements to predict the initiation of delamination or skin–stiffener separation. The criterions applied were:

- The “Hashin delamination initiation” or “Ye criterion’s” equation was defined as:

$$\left(\frac{\sigma_z^+}{Z_T}\right)^2 + \left(\frac{\tau_{yz}}{S_{yz}}\right)^2 + \left(\frac{\tau_{zx}}{S_{zx}}\right)^2 \geq 1 \quad (1)$$

- The “degenerated Tsai” equation as given by Tong equation was defined as:

$$\left(\frac{\sigma_x}{X_T}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_z}{Z_T}\right)^2 + \left(\frac{\tau_{yz}}{S_{yz}}\right)^2 \geq 1 \quad (2)$$

where  $\sigma_x$ ,  $\sigma_z$ ,  $\tau_{zx}$ ,  $\tau_{yz}$  and  $X_T$ ,  $Z_T$ ,  $S_{yz}$ ,  $S_{zx}$  are stresses and strengths in the longitudinal, through-thickness tensile and shear directions, respectively. These equations were introduced in different Fortran subroutines (for 2Dsolid sections and 3Dsolid elements).

### 1.3 Interlaminar damage growth

Pre-existing interlaminar damage was used in the interlaminar damage growth models. The VCCT needs an initial crack or several cracks for set up crack propagation capability. Pre-existing interlaminar damage in the skin–stiffener interface was represented as small debonded regions between the skin and stiffener. Also, Interaction Properties and Interactions of the ABAQUS/CAE commands were used to define the debonded regions. The VCCT was used to determine the strain energy release rates of all nodes on the crack fronts. The onset of propagation was determined using the B–K criterion, given by

$$\frac{G_I + G_{II} + G_{III}}{G_{IC} + (G_{IIC} - G_{IC}) \left( \frac{G_{II} + G_{III}}{G_I + G_{II} + G_{III}} \right)^\eta} \geq 1 \quad (3)$$

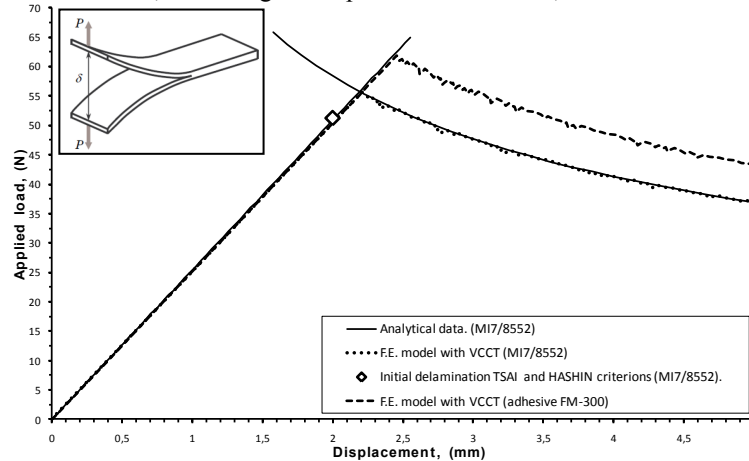
where  $G$  are the strain energy release rates in the modes I, II and III,  $G_C$  are fracture toughness values, and  $\eta$ . Crack propagation occurs when the strain energy release rate of a node is between 1 and 1.2.

## 2. BASIC TEST ANALYSES

To understand the crack propagation behaviour, three types of basic tests were analysed. Mode I, Mode II and Mix Mode were modelled with VCCT. To study these three modes, Double Cantilever Beam (DCB) test, End-Notched Flexure (ENF) test and Mixed-Mode Bending (MMB) test were used. F. E. models were created in

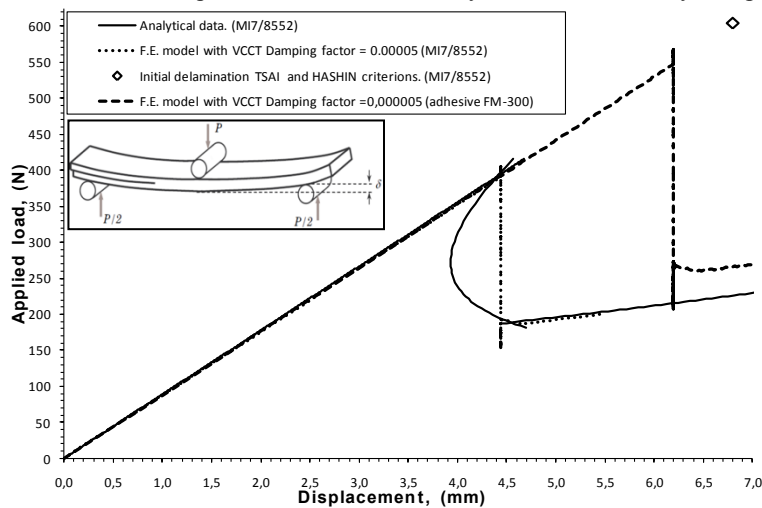
ABAQUS/CAE and solved using the Abaqus nonlinear solver. Two-dimensional models were created using 2D generalised plane strain elements.

The “Hashin delamination initiation” equation and “degenerated Tsai” equation were only used to determine the initial zone where the crack onset occurs. Figure 2, figure 3 and figure 4 can be seen the results of these equations. The analytical results were computed with Matlab, according to the procedure of Turon, see reference.



**Fig. 2. Load-displacement curves of the Double Cantilever Beam test (DCB).**

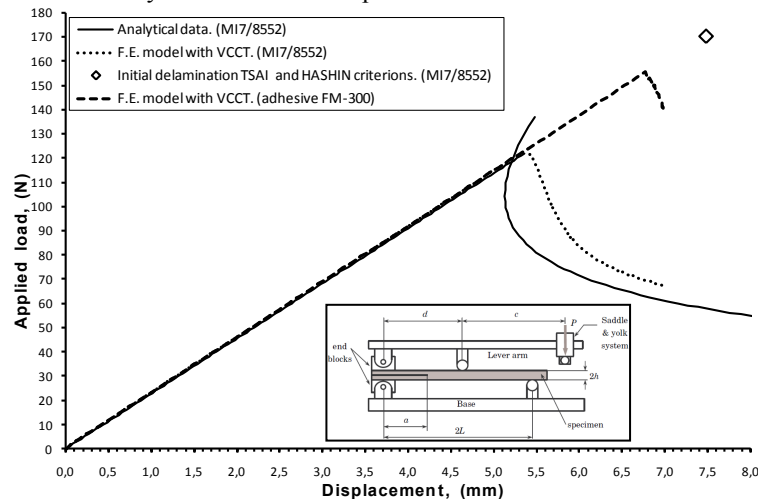
Results of the DCB test calculated using VCCT gave good correlation. Also the results applied Hashin and Tsai equations. Models whit only Mode I were easily computed.



**Fig. 3. Load-displacement curves of the End-Notched Flexure test (ENF).**

The results of the ENF test calculated using the VCCT gave good correlation. This analysis had many problems. Mainly, problems of the convergence since as can be seen in figure 3 the load-displacement curves of the specimen behaviour were absolutely non-linear. In these simulations, damping factor was introduced. The Hashin and Tsai

results did not correlate well to analytical data. These results determined only the position of the crack zone. ABAQUS uses the Newtown Raphson method to solve simulations. This iterative method cannot adapt on curves which becomes to back, this effect can be seen in load-displacement curves of the ENF test, figure 4. At this point, the solver has had very difficulties to compute the results.



**Fig. 4. Load-displacement curves of the Mix Mode Bending test (MMB).**

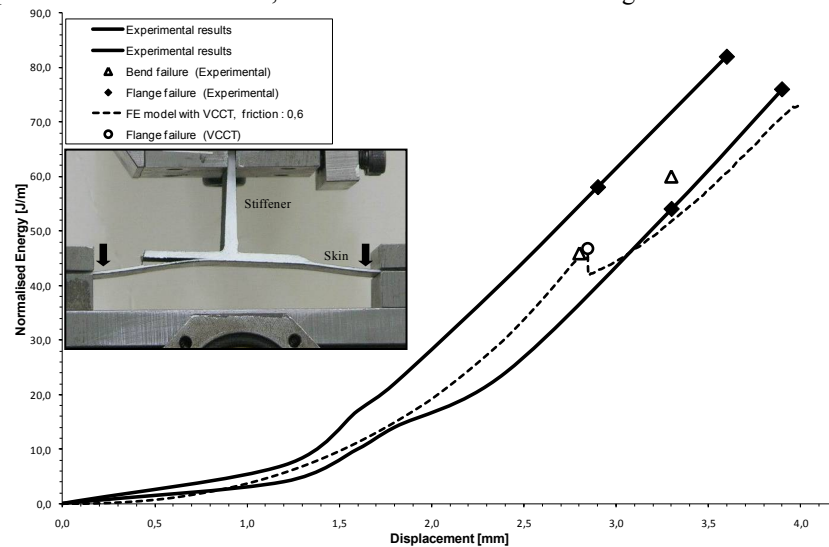
The load-displacement curves of the MMB test was calculated using the VCCT gave good correlation. But, the crack onset was not obtained with good accuracy and the crack evolution was computed with poor correlation. This analysis had few problems of the convergence although as can be seen in figure 4 the load-displacement curves of the specimen behaviour were non-linear. In these simulations, damping factor was introduced to obtain the full curve. The Hashin and Tsai results did not have well correlation with analytical data. These results determined only position of crack zone.

### 3. T-SECTION TEST ANALYSES

To study the crack propagation behaviour in a real specimen, three types of T-section tests were analysed. These analyses describe and use the failure analysis of T-section from a stiffener composite panel load with typical post-buckling deformations. In previous work of Orifici, see references, experimental data and numerical investigation data of these T-section tests were presented. This data, the specimen geometry and the specimen properties was used in our virtual tests. These experimental investigations were made to study different failure modes, for example; bend failure, blade failure, core failure etc... In this current work, the flange failure between the skin and stiffener was only studied. The composite material of the T-section specimen was the same that the panel specimen IM7/8852. The staking sequence of the skin and the stiffener was not equal to panel specimen also the specimen geometry. The skin and stiffener of this T-section were bonded using co-cured system and it was not used adhesive material. All these particularities and more were introduced in the F.E. model to do the analyses.

The results of the Pull model are illustrated in figure 5. The results calculated using the VCCT gave good correlation. This analysis had problems. Mainly, there were problems to simulate the clamp behaviours of the test device. Also problems of the convergence since as can be seen in figure 5 the load-displacement curves of the specimen behaviour

was non-linear. In these simulations, damping factor was introduced. The Hashin and Tsai results did not have well correlation with analytical data and they determined only the position of the crack zone, these results are not shown in figure 5.



**Fig. 5. Load-displacement curves of Pull T-section test, and T-section model with the crack.**

#### 4. PANEL TEST ANALYSES

The propagation behaviour of the cracks was studied on the panel specimen and the composite material properties were incorporated between skin and all stiffeners in the F.E. model. The composite material properties were used since were the most unfavourable according to the three basic tests, previously performed.

The real materials are not perfect; they have many initial small cracks or small defects which cannot be detected by inspection devices. Therefore, random locations of several initial cracks were set up in bonded interfaces. In this manner, the initiation of interlaminar damage on the entire panel could be investigated to determine the most critical skin–stiffener interface location. Inspection devices can normally detect cracks with a size between 5 to 6mm. Three crack sizes were computed in several analyses, as can be seen in load-shortening curves, see figure 6. The maximum failure index of a service load 100kN and the minimum failure index for the onset of the damage due to the junction failure can be seen in figure 6. The specimen test has a minimum safety factor of 1,556 with respect to the junction failure, on the stiffener flange to an initial crack size of 5x10mm. But the specimen test has a minimum safety factor of 1,11 in the stiffener flange and 1,18 in the skin, these intralaminar damages were computed with LaRC03 criteria.

The crack propagation onset was produced in a particular area; the area is illustrated in figure 6. The crack position was due to the pattern shape of the post-buckling effects. The initial crack propagation was in the middle of the slope and the initial propagation was laterally produced. Mode II and mixed mode have great influence in the crack propagation. The mode I has little influence, a lot of investigators had thought that this mode is very representative of the crack propagation, but this is not exact.

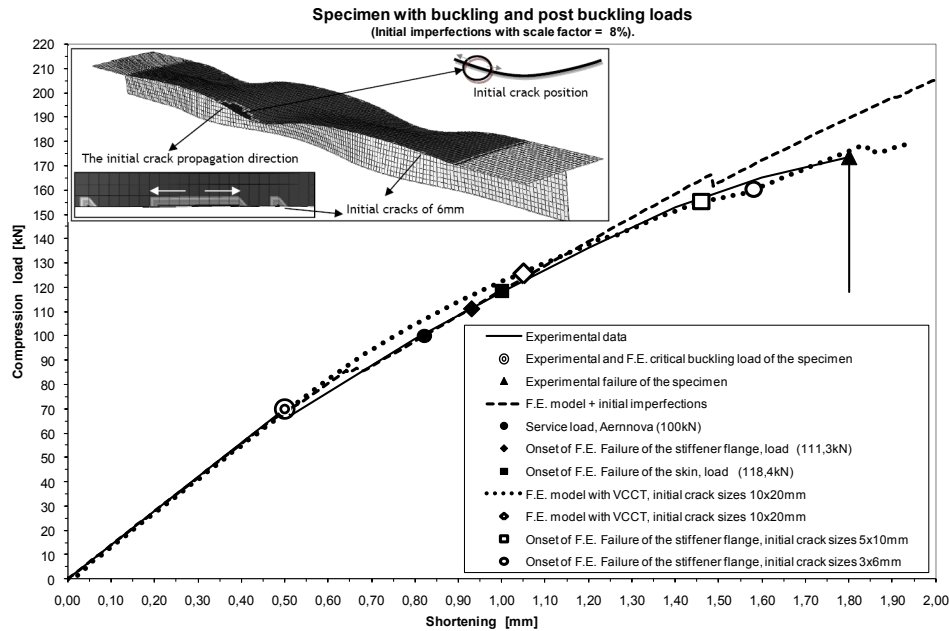


Fig. 6. Load-shortening curves, D2 specimen, experimental and F.E. model with VCCT.

This analysis had many problems mainly due to the use of the VCCT in the analysis. Damping factor was introduced to obtain the full curve.

## 5. CONCLUSIONS

This VCCT has to be used with attention since the crack propagation occurs suddenly and the crack growth is an unstable phenomenon and the solver cannot compute all the cracks at the same time. The virtual tests which use the VCCT need small time increments to simulate the moment of the crack propagation. At this point the analysed panel specimen reaches the collapse. Also, there are problems of the convergence since as can be seen in figure 6, the load-displacement curves of the specimen behaviour were absolutely non-linear. The non-linear behaviour was due to post-buckling and also the junction failure. The use of the local F.E. models has to take into account the lateral propagation of the crack and it has to use much wider local models. Since the local models used nowadays have a width of 4mm. Also, global and local model have to take into account the bends of the stiffeners, these areas are very important for the failure.

## REFERENCES

- ORIFICI, A.C., SHAH, S.A., HERSZBERG, I., KOTLER, A. and T. WELLER, T. (2008) Failure analysis in postbuckled composite T-sections. *In Composite Structures* 86, pag. 146–153
- TURON, A., CAMANHO, P.P., COSTA, J. and RENART, J. (2010). Accurate simulation of delamination growth under mixed-mode loading using cohesive elements: Definition of interlaminar strengths and elastic stiffness. *In Composite Structures* 92, pag. 1857–1864

## **Fracture toughness and fractographic analysis of co-bonded joints for composite repairs**

**J. Costa, J. Renart, J.A. Mayugo,**

AMADE. Escola Politècnica Superior. Universitat de Girona, España.

**A. Rodríguez-Bellido,**

Composite Technology, Materials and Processes. AIRBUS España.

**S. Mahdi**

Structure Analyses, Methods and Technologies. AIRBUS France.

### **ABSTRACT**

Knowing the failure mode of bonded joints and its relationship to their fracture toughness is important for reliable use of composite repairs. Four different bonding agents (two adhesive films and two laminating resins) were used to produce co-bonded joints and they were studied by fracture toughness tests and optical and electronic microscopy with the objective to assess their quality for repair purposes.

### **1. INTRODUCTION**

There is a current need to establish well proven and efficient procedures to repair aircraft composite structures. Adhesion between the structure and the repair patch is a key factor for the success of the operation. The out-of-autoclave curing procedure rules out the possibility to use standard materials for primary structures or, at least, requires a careful assessment of their performance in those conditions. Therefore, it is necessary to have reliable experimental tests at the specimen scale to characterize the quality of the bonded joint and to provide the required parameters for a safe design.

Composite repairs usually involve the co-bonding of the affected structure and the repair patch. Therefore, the bonding agent is joining an adherent previously cured with the patch to which it is co-cured. In this situation it is foreseen a dissimilar behaviour of the joint with each adherent.

There are three possible ways of adhesive failure. The adhesive can fail at the interface between the pre-cured panel and the adhesive, at the interface between the co-cured panel and the adhesive or through the adhesive, which is often referred as a cohesive failure. The failure can also occur in the adherent if the adhesion is so excellent than the adherent fails before the bond line. In terms of structural integrity, this is the most desirable situation as the repaired structure keeps the mechanical performance of the undamaged state. (Davis and Tomblin, 2007).

There are two bonding agent typologies that can be used to prepare a bonded joint for repair purposes: an adhesive film or a laminating resin. In this work, the fracture toughness of co-bonded joints of adhesive films and laminating resins have been

measured. It is shown that adhesive films, in spite of being cured out-of-the autoclave for which they are conceived, had fracture toughness values far higher than laminating resins. In addition to  $G_{IC}$  test results, a fractographic insight of failure modes is presented.

## 2. EXPERIMENTAL ANALYSIS

### 2.1 Materials and processes

The objective of this study was to assess the mechanical performance of the bonded joints processed according to “in field” conditions (precluding the use of the autoclave) and making use of carbon fabrics suitable for repair patches. The bonded joints were processed according to the following procedure: plies of the un-cured material were placed on top of the tool, then the bonding agent was placed in between the un-cured plies and an already pre-cured panel, finally the bonded joint was cured in a furnace.

Two different adhesive films, A1 and A2, and two laminating resins, L1 and L2, were used as bonding agents. In the case of joints bonded with adhesive films, a carbon plain weave fabric prepreg was used as adherent. The pre-cured panel was cured at 120°C for 120 minutes in a furnace under vacuum. The surface of the tool-side of the pre-cured panel was prepared according to the standard procedure in aircraft industries (abrasion, cleaning and drying). The bonded joint (with the un-cured repair prepreg, adhesive film and pre-cured panel was cured in the same conditions as the pre-cured panel.

For the joints bonded with laminating resins, the adherent was a dry plain weave carbon fabric that was impregnated with laminating resins L1 and L2 by wet lay-up. The pre-cured panel and the co-bonded joints were cured according to these conditions: for the laminating resin L1, a thermal cycle of 24 hours at room temperature followed by 2 hours at 93°C was used; whereas for laminating resin L2, a thermal cycle of 24 hours at room temperature followed by 1 hour at 60°C and 2.5 hours at 120°C was used. In this case, no separate laminating resin layer was used but the dry plies for the co-bonded panels were impregnated with resin.

In all panels, a release film of 25  $\mu\text{m}$  in thickness was placed in between the adherents to act as a pre-crack for Mode I delamination tests. The resulting panels of co-bonded joints were divided in two subpanels and four specimens of 25 x 250 mm were cut from each subpanel.

### 2.1 Fracture toughness test

The mode I fracture toughness tests on double cantilever beam (DCB) specimens were performed according to the internal AIRBUS test method AITM1-0053 (3). The test was performed by means of a 100 kN MTS Insight test machine with a 1kN load cell. In this test method, the mode I fracture toughness,  $G_{IC}$ , is calculated from the area integral under the load-displacement curve and the crack length increment.

### 2.3 Microstructural analysis

A fluorescence optical microscope LEICA DMR-XA was used to study failed zones at the edges of the specimen around the bond line after the completion of the mechanical test. The sample was prepared by cutting a piece of the specimen, including it in an epoxy matrix and then grinding and polishing. In most cases, several pictures were



taken which were eventually stitched by a software code into one picture to get a larger view of the joint.

Fluorescence mode was used to enhance contrast between the matrix, fibres and the adhesive, in order to distinguish between the matrix of the prepreg and the adhesive layer. In the case of the joints bonded with laminating resins L1 and L2, the bonding agent and the matrix of the adherents are the same material and it was not possible to visualize any distinction. A scanning electron microscope SEM ZEISS DSM 960A was used for the fractographic analysis of tested specimens.

### 3. RESULTS

#### 3.1 Fracture toughness

Four batches (with bonding agents A1, A2, L1 and L2) consisting of six double cantilever beam specimens of the same bonded joint were tested according to AITM 1-0005 standard to determine the fracture toughness in mode I.

All tested samples exhibited the widely reported “stick-slip” behaviour. That is, phases of very fast crack growth followed by a crack arrest. In the samples bonded with adhesives the crack grew almost only at the high growth rates corresponding to “slip” phases (load evolution is composed by linear increase where no crack growth happens, “stick” phase, and sudden drops corresponding to a crack jump). The crack growth in samples joined with laminating resins, however, exhibited some phases of steady growth although “stick-slip” was the dominant behaviour. As a general trend, the load displacement curves in samples with laminating resins were more heterogeneous than in samples bonded with adhesive films.

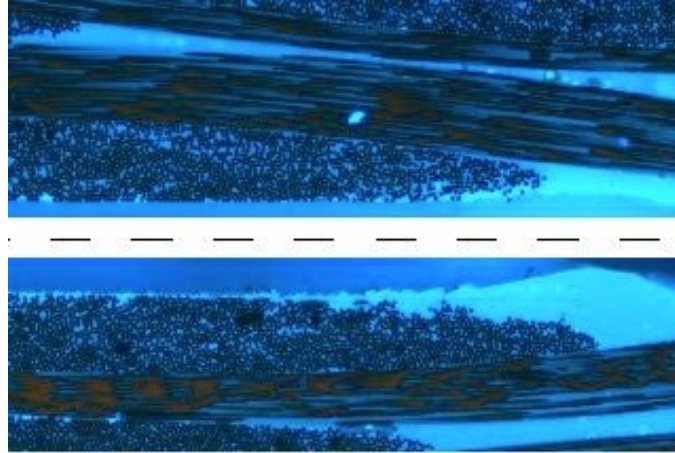
The fracture toughness for adhesive films was three to four times larger than for laminating resins. Average  $G_{IC}$  for A1 and A2 batches were 673.7 and 757.8 J/m<sup>2</sup> respectively whereas for L1 and L2 lower values were obtained: 199.3 and 243.7 J/m<sup>2</sup>. Table 1 shows  $G_{IC}$  for each specimen, and the average, standard deviation and coefficient of variation per batch. Although the load displacement curves in joints with laminating resins seem to be more heterogeneous than with adhesive films, the coefficients of variation are similar in both cases (between 10 and 15%).

		A1	A2	L1	L2
Specimen	01	727.5	886.7	149.8	221.2
	02	579.8	881.5	170.6	214.8
	03	735.5	731.6	215.0	255.8
	04	586.4	730.9	206.2	270.6
	05	626.4	574.1	238.2	232.1
	06	786.7	742.0	216.3	267.8
Average		673.7	757.8	199.4	243.7
St. Dev.		87.4	116.0	32.8	24.2
CV (%)		13.0	15.3	16.4	9.9

**Table 1. Fracture toughness,  $G_{IC}$  [J/m<sup>2</sup>] for the specimens bonded with adhesive films (A1, A2) and with laminating resins (L1, L2).**

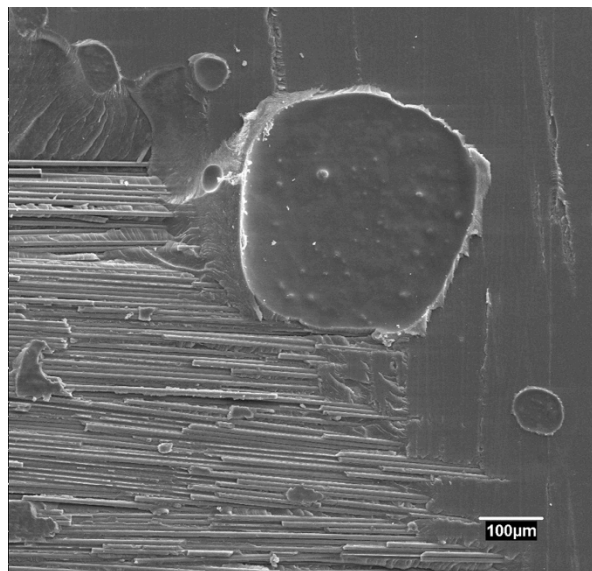
#### 2.1 Failure mode analysis

The objective of the failure mode analysis was to find out the mechanisms of bond failure and to compare them in adhesive films and laminating resins. Samples from L1, L2, A1 and A2 were studied by both optical and scanning electron microscopy.



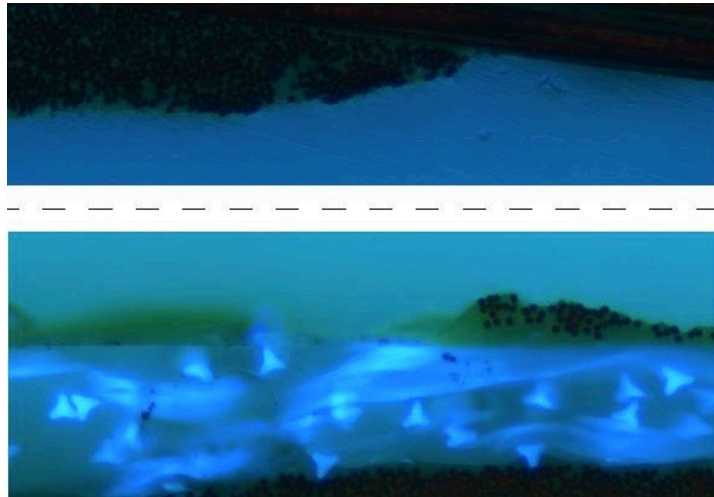
**Fig. 1. L1-01 optical microscopy image.**

In joints with laminating resins, a very thin layer of resin could be seen in the image obtained by optical microscopy (Fig. 1). The thickness of the resulting resin layer was small and dependent on the area of the samples (where the yarns of both adherents coincided the layer was thinner). It was not possible to elucidate whether the matrix of the pre-cured adherent or the resin from the co-cure adherent had failed.



**Fig. 2. L1-02 SEM image of the pre-cured side.**

As a characteristic microstructural trend of bonded joints with laminating resins, it should be mentioned the presence of bubbles in the resin (Figure 2). These bubbles may be attributed to the presence of air dissolved in the resin that is not entirely removed by the vacuum system and that forms bubbles during the curing process.



**Fig. 3. A1-04 optical microscopy image.**

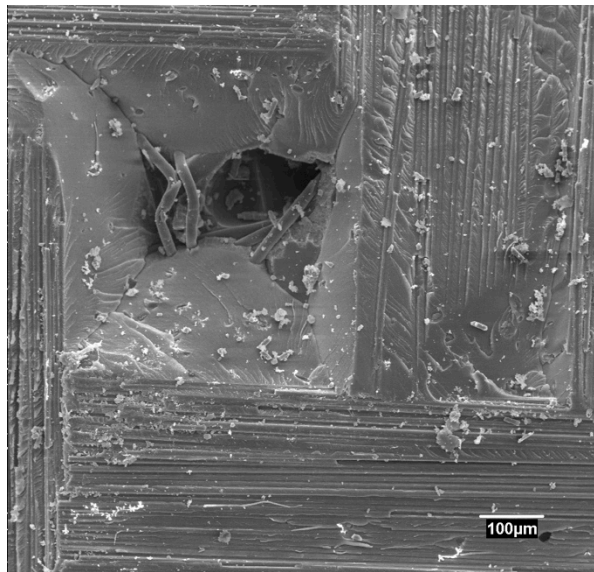
Figure 3 shows a typical photography from fluorescence microscopy of a failed joint with adhesive film as a bonding agent. The bright blue part is the adhesive film and on top of that there is resin from the pre-cured adherent together with fibres. The brilliant spots on the adhesive correspond to the adhesive carrier (a polymeric fabric which function is to cause a constant bondline thickness). Fluorescence allows for the clear distinction between the epoxy of the adhesive and that of the adherents. The micrograph shows that the adherent fails (fibres are pulled apart from the pre-cured adherent and remain adhered to the adhesive), indicating that the adhesion between the adhesive film and the adherent from which it was co-cured is excellent.

The behaviour of A2 (Figure 4) is very similar to A1. Also in this case the pre-cured adherent has failed and is still attached to the adhesive film. Figure 4 shows the SEM image of the co-cured side. Prints of fibres can be seen indicating that the failure has taken place at the pre-cured side.

#### **4. DISCUSSION AND CONCLUSIONS**

This study shows that adhesive films produce co-bonded joints with larger fracture toughness than laminating resins. It is shown that, for adhesive films, the adhesion of the adhesive to both co-cured and pre-cured adherents is excellent and that the adhesive itself does not fail. Instead, the matrix of the pre-cured adherent is the weakest component of this system.

The scenario in joints with laminating resins is unclear due to the inability to identify where does failure occurs. The lack of a resin layer and the impossibility to distinguish the matrix of the pre-cured adherent from that of the co-cured adherent prevents its identification. It was evidenced in this study that the adhesive films A1 and A2 processed in out-of-autoclave conditions, are more suitable for repair operations than the laminating resins studied (L1 and L2) in terms of mechanical performance.



**Fig. 4. A2-04 SEM image of the co-cured side.**

The investigation on these adhesive films and laminating resins is on-going with tests on samples in hot/wet conditions, fatigue tests and by the analysis of the results using other techniques as non-destructive inspection or the fractographic analysis.

#### **ACKNOWLEDGEMENTS**

The authors acknowledge the valuable discussions with Dr. José Maria Pintado and Dr. María Antonia de la Torre from INTA (Instituto Nacional de Técnica Aeroespacial). This study has been partially funded by AIRBUS and the Spanish project of MICINN TRACE-2009-0033.

#### **REFERENCES**

- AITM1-0053 (2006). Airbus test method carbon fibre reinforced plastics determination of fracture toughness energy of bonded joints mode I G1C. France: Airbus S.A.S; 2006 May. Report No.: AITM1-0053.
- DAVIS, M.; TOMBLIN, J. (2007). Best practice in adhesive-bonded structures and repairs. Virginia: National Technical Information Services (NTIS); 2007 April. Report No.: DOT/FAA/AR-TN06/57.

## **Green Composites para la Mejora del Aislamiento Acústico**

**J. Alba, R. del Rey,**

Instituto para la Gestión Integral de las Zonas Costeras. IGIC. Escuela Politécnica Superior de Gandía; Universidad Politécnica de Valencia E-mail: rodelrey@doctor.upv.es

**F. Vilaseca, P. Mutje**

Laboratori d'Enginyeria Paperera i Materials Polímers – LEPAMAP, Escola Politècnica Superior, Universitat Girona, C/ M. Aurèlia Capmany nº 61, 17071 Girona (España)  
T.: +34972418400 E-mail: pere.mutje@udg.edu

### **RESUMEN**

El aislamiento acústico es uno de los problemas que actualmente se plantea en la edificación. Además, con la publicación del Documento Básico de Protección frente al Ruido del Código Técnico de la Edificación, ha aumentado la exigencia del confort del ciudadano apoyado por la nueva legislación. Este hecho ha creado la necesidad de buscar nuevos materiales que satisfagan las nuevas condiciones acústicas exigidas.

Por otra parte, son bien conocidos los avances que los materiales compuestos aportan, tanto desde el punto de vista tecnológico como medioambiental. En este trabajo se estudia la mejora del aislamiento acústico a ruido aéreo de nuevos materiales compuestos (green-composites) a base de polipropileno reforzado con fibras de pasta mecánica. Los resultados se compararán con los obtenidos con materiales compuestos convencionales a base de fibra de vidrio.

### **1. INTRODUCCIÓN**

En la actualidad, el aislamiento acústico es uno de los problemas que se plantea en la edificación. Cada vez son más numerosas, y generan mayores niveles, las fuentes de ruido que se encuentran tanto dentro como fuera de los edificios (electrodomésticos, sistemas de reproducción de sonido, tráfico, etc.). Al mismo tiempo, ha aumentado la exigencia del confort del ciudadano mediante el desarrollo legislativo que se ha llevado a cabo en los últimos años y que queda reflejado con la publicación del Documento Básico de Protección frente al Ruido del Código Técnico de la Edificación (Real Decreto 1371/2007).

Los materiales compuestos o composites son motivo de progreso en nuestros días, ya que permiten preservar el medio ambiente cuando se preparan con desechos derivados de las cadenas de producción de diferentes tipos de industrias, como pueden ser la industria plástica, textil o maderera, consiguiendo nuevos materiales con determinadas propiedades a la vez que se disminuye el coste económico de las materias primas

debido a la procedencia de las mismas. Son conocidas las ventajas de la utilización de composites de matriz polimérica con este tipo de refuerzos. Con este tipo de composites y distintos porcentajes de refuerzo, se consigue satisfacer todo un rango de propiedades mecánicas y, por lo tanto, se abre todo un abanico de nuevas aplicaciones para ellos. Una posible aplicación sería utilizar estos composites como materiales absorbentes acústicos o como capas impermeables en sistemas dobles para distintas soluciones en acústica de la edificación.

En este trabajo se estudia la mejora del aislamiento acústico a ruido aéreo con nuevos materiales compuestos. Los materiales estudiados son green-composites elaborados con fibras de pasta mecánica de madera en una matriz de polipropileno. Comparativamente, se estudian las propiedades de materiales composites con fibra de vidrio en la misma matriz. Se estudia el comportamiento acústico de estas dos familias de materiales desde diferentes puntos de vista: como elementos aislantes acústicos de una sola capa y como elementos aislantes acústicos de doble sola capa. Se comparan los resultados con soluciones acústicas comúnmente utilizadas a partir de elementos ligeros, en concreto, con placas de yeso laminado ya que éste presenta unas características mecánicas semejantes a los composites que se estudian en este trabajo.

## 2. MATERIALES Y MÉTODOS

En este punto se describen de forma breve los ensayos realizados en laboratorio, tanto para obtener las propiedades mecánicas que se presentan en este trabajo (LEPAMAP), como para caracterizar acústicamente estos materiales (IGIC-EPSC). Además se presentan las herramientas utilizadas para poder predecir el aislamiento acústico de soluciones constructivas.

### 2.1 Preparación y caracterización mecánica de los composites.

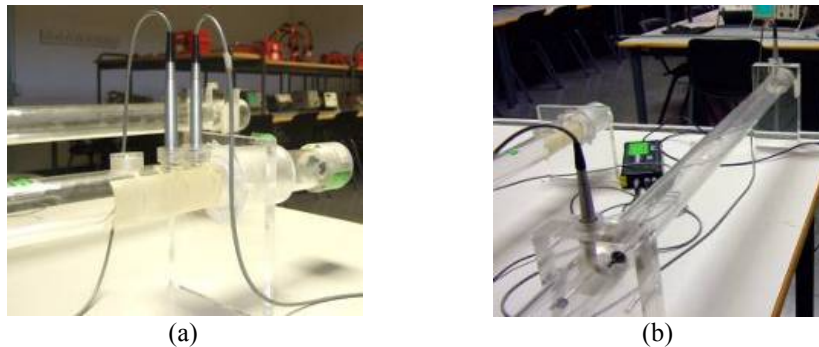
Los materiales fueron preparados a partir de polipropileno (Isplen PP090 G2M) gentileza de Repsol-YPF (Tarragona, España). Las fibras de pasta mecánica (PM) eran de softwood (*pinus radiata*) suministrada por Zubialde S.A. (Aizarnazabal, España), y la fibra de vidrio era fibra de vidrio E (FV) fabricada por Vetrotex (Chambery Cedex, Francia) y proporcionada por Maben SL (Banyoles, España).

Los composites se prepararon mediante un mezclador cinético (Gelimat 5S) trabajando a 2200rpm y a una temperatura de descarga de 210°C. Posteriormente los materiales compuestos se peletizaron mediante un molino Retsch<sup>TM</sup> SM 100 equipado con un tamiz de 6 mm. Las probetas estándar para los ensayos a tracción y acústicos se obtuvieron por inyección. Las probetas se condicionaron a 23°C durante 48h, de acuerdo con las especificaciones de la norma ASTM D618, y se obtuvieron propiedades mecánicas a tracción mediante una máquina Universal de ensayos (Instron<sup>TM</sup> 1122) siguiendo las indicaciones de la norma ASTM D638.

### 2.2 Caracterización acústica de los composites.

Se han realizado ensayos para obtener el coeficiente de absorción en incidencia normal (UNE EN ISO 10534-2) y de resistencia específica al flujo mediante el método de Ingar y Dear (1985). Estas dos magnitudes son las que caracterizan un material absorbente

acústico a ruido aéreo, cuando este se introduce entre dos particiones. En la Figura 1 se pueden observar detalles de estos ensayos.



**Fig. 1. (a) Medida experimental del coeficiente de absorción de ruido (UNE EN ISO 10534-2:2004); (b) Medida experimental de la resistencia específica al flujo (método Ingard&Dear).**

### 2.3 Predicción del Aislamiento Acústico

Son muchos los modelos de predicción del aislamiento acústico (Brekke 1981, Davy 2009, Davy 2010, Ookura y Saito 1978, Vinokur 1990) tanto a ruido aéreo como a ruido de impacto. En el trabajo que nos ocupa nos centramos en la aplicación de los composites como solución a ruido aéreo. Alguno de estos modelos de predicción solamente contempla la posibilidad modelar el comportamiento de una capa simple, otros permiten estudiar el aislamiento de particiones múltiples con cámara de aire o con un material con propiedades absorbentes en su interior y algunos, hasta permiten modelar soluciones con placas perforadas, solución que mejora muchos problemas frecuenciales.

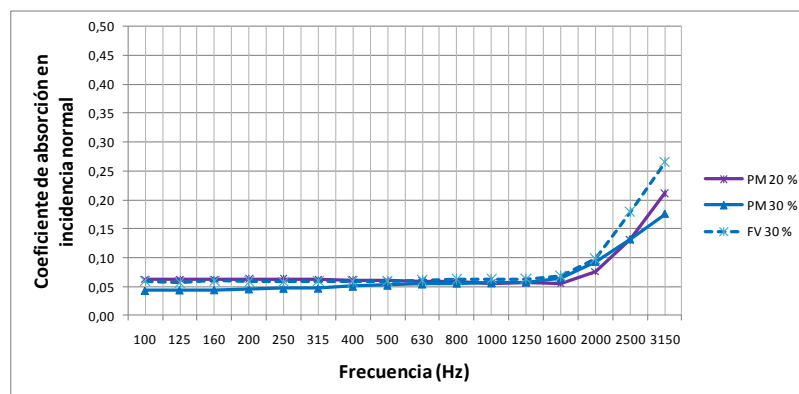
En la Escuela Politécnica Superior de Gandía de la Universidad Politécnica de Valencia se ha elaborado una aplicación informática que permite estudiar las tres situaciones anteriormente descritas, tomando como punto de partida el modelo predictivo de Ookura y Saito (1978). Este modelo se basa en el acoplamiento de impedancias acústicas entre distintas capas para obtener el aislamiento global de todo el conjunto. El parámetro final que nos indica el valor del aislamiento es el índice de reducción sonora (R). Este parámetro se puede dar en función de la frecuencia o como valor global. Es necesario introducir como valores de entrada en esta aplicación las características tanto de las placas impermeables como de los materiales absorbentes que se deseen utilizar. En este sentido, esta aplicación informática posee una ventaja importante frente a la mayoría de aplicaciones comercializadas, y es que, se puede caracterizar cada material en concreto. Esta aplicación, AISLA, permite no solamente caracterizar los materiales absorbentes de forma normalizada a partir de modelos predictivos (Delany y Bazley 1970, Dunn y Davern 1986), sino que permite además introducir los valores concretos de los ensayos que se realizan en el mismo centro en los laboratorios de acústica y materiales.

### 3. RESULTADOS

En las tabla 1 se pueden observar los resultados de los ensayos mecánicos a tracción de las dos familias estudiadas, así como la frecuencia crítica. La frecuencia crítica es aquella a la que la velocidad de las ondas de flexión coincide con la velocidad de propagación de la onda incidente. En general se puede considerar que la frecuencia crítica se da una disminución del aislamiento acústico. Asimismo, en la Figura 2 se muestran los valores del coeficiente de absorción en incidencia normal de estos materiales. Todos los composites estudiados presentan valores de la resistencia al flujo mayores de  $1000 \text{ kPa}\cdot\text{s/m}^2$ .

FAMILIA	COMPOSICIÓN	RESISTENCIA MÁXIMA (MPa)	MODULO DE YOUNG (GPa)	DEF. (%)	ENERGIA A ROTURA ( $\text{kJ}\cdot\text{m}^{-2}$ )	FRECUENCIA CRITICA (Hz)
FV20	20% fibra de vidrio	50,9	4,5	3,1	97	2371
FV30	30% fibra de vidrio	58,5	5,9	3,0	99	2071
FV40	40% fibra de vidrio	67,1	7,4	2,4	79	1845
PM20	20% fibra de pasta mecánica	28,5	3,3	3,4	82	2595
PM30	30% fibra de pasta mecánica	28,5	4,4	2,4	52	2247
PM40	40% fibra de pasta mecánica	29,5	4,9	1,9	37	2141
PM50	50% fibra de pasta mecánica	31,7	6,3	1,3	27	1883

**Tabla 1. Propiedades mecánicas a tracción de los materiales compuestos estudiados.**

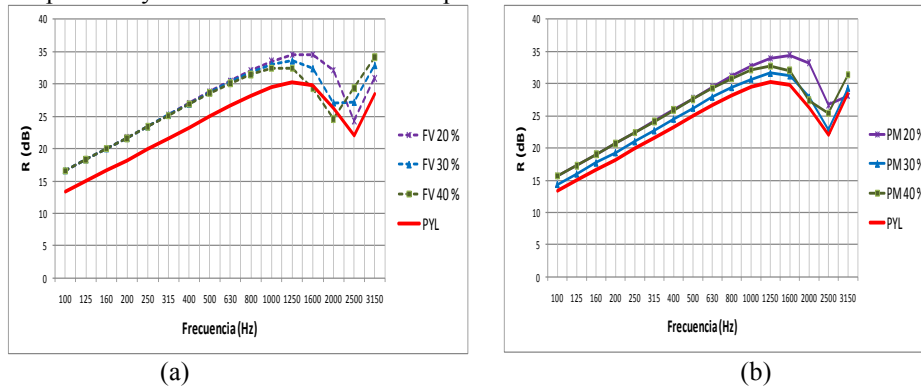


**Fig. 2. Valores del coeficiente de absorción en incidencia normal en función de la frecuencia de algunas de las muestras estudiadas.**

En la Figura 3 se pueden observar los valores del aislamiento (dB) en función de la frecuencia de las dos familias estudiadas como capa simple impermeable; FV y PM

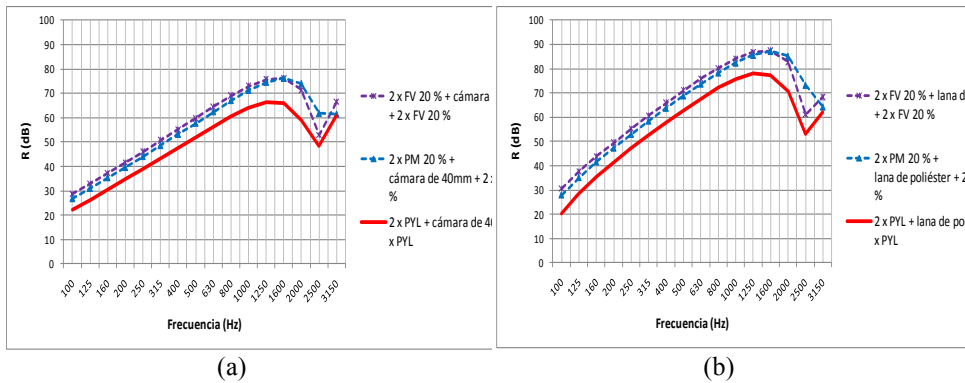


Figuras 3 a) y 3 b) respectivamente. En todas ellas se compara con el aislamiento con una placa de yeso laminado del mismo espesor.



**Fig. 3. Predicción del aislamiento acústico para las dos familias de composites consideradas como una capa simple impermeable: (a) fibra de vidrio, (b) fibra de pasta mecánica. Comparación con placa de yeso.**

En la Figura 4 se pueden observar las predicciones del aislamiento acústico para soluciones dobles con cámara de aire o con material absorbente en su interior. El espesor de la cámara de aire se ha considerado de 40 mm. El material absorbente considerado es una lana de poliéster RC de 20mm de espesor, 500 g/m<sup>2</sup> de masa superficial y 2 kPa·s/m<sup>2</sup> de resistencia al flujo. Se compara las distintas soluciones con soluciones de yeso laminado.



**Fig. 4. Aislamiento acústico de soluciones dobles de las familias estudiadas. Material absorbente entre ambas capas, (b) sin material absorbente (a).**

#### 4. CONCLUSIONES

Ninguna de las dos familias de materiales compuestos estudiadas presenta propiedades de un material absorbente acústico. Este hecho también se ve reflejado con los elevados valores que presentan de la resistencia al flujo. Así pues, debido a su carácter de capa impermeable y a algunas de las propiedades mecánicas que presenta, como la frecuencia

crítica, se plantea la posibilidad de utilizar estos green composites como soluciones acústicas de elementos ligeros, ampliando así el catálogo que nos permita cumplir con la nueva legislación acústica vigente. Las curvas de aislamiento de los materiales preparados con fibra de vidrio y de pasta mecánica están siempre por encima de las curvas del yeso laminado. Por otra parte, el valor de aislamiento de los composites de pasta mecánica varía con el porcentaje de fibra, y no ocurre lo mismo con la familia de fibras de vidrio. En el caso de combinaciones dobles apenas existe diferencia entre las distintas familias de composites ni porcentajes de fibras dentro de éstas. Por tanto, para una cierta gama de aplicaciones se puede concluir que los green composites ofrecen una buena perspectiva.

### AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado por el Ministerio de Educación, en el programa INNPACTO 2010 (AISLATEX: AUMENTO DE LA INSONORIZACIÓN ACÚSTICA Y EL AISLAMIENTO EN PANELES DE PLACAS DE YESO DECORATIVAS (IPT-420000-2010-5-AR).

### REFERENCIAS

- BREKKE, A. (1981). Calculation method for the transmission loss of single, double and triple partitions. *Applied Acoustics*, 14, pp. 225-240.
- DAVY, J. (2009). Predicting the sound insulation of single leaf walls: Extension of Cremer's model. *J. of the Acoustical Society of America*, Vol 126, No. 4, pp. 1871-1877.
- DAVY, J. (2010). The improvement of a simple theoretical model for the prediction of the sound insulation of double leaf walls. *J. of the Acoustical Soc. of America*. V. 127, No. 2, pp. 841-849.
- DELANY, M. E., BAZLEY, E. N. (1970). Acoustical Properties of Fibrous Absorbent Materials. *Applied Acoustics*, 3, pp. 105 -116.
- DUNN, P., DAVERN, W.A. (1986). Calculation of acoustic impedance of multi-layer absorbers. *Applied Acoustics*, 19, pp. 321-334.
- INGRAD, K.U., DEAR, T.A.(1985). Measurement of Acoustic Flow Resistance. *Journal of sound and Vibration*, 103, pp. 567-572.
- OOKURA, K., SAITO, Y. (1978). Transmission loss of multiple panels containing sound absorbing materials in a random incidence field. *Internoise*, 78, pp. 637-642.
- R. D. 1371/2007, de 19 de octubre, por el que se aprueba el Documento Básico "DB-HR Protección frente al ruido" del Código Técnico de la Edificación y se modifica el R. D. 314/2006, de 17 de marzo, por el que se aprueba el Código Técnico de la Edificación. (BOE 23-10-2007). Corr. de errores y erratas de la orden VIV/984/2009, de 15 de abril, por la que se modifican determinados documentos básicos del Código Técnico de la Edificación, aprobados por el R. D. 314/2006, de 17 de marzo, y el R. D. 1371/2007, de 19 de octubre (BOE 23-09-2009).
- UNE-EN 12354-6:2004: Acústica en la edificación. "Estimación de las características de las edificaciones a partir de las características de sus elementos", parte 6, "Absorción sonora en espacios cerrados".
- UNE-EN ISO 10534-2: Acústica. "Determinación del coeficiente de absorción acústica y de la impedancia acústica en tubos de impedancia", parte 2 "Método de la función de transferencia". (ISO 10534-2:1998).
- VINOKUR, R. (1990). Transmission loss of triple partitions at low frequencies. *Applied Acoustics*, 29, pp. 15-24.

## **Empleo de polímeros reforzados y reciclados en la fabricación de pantallas acústicas de hormigón**

**I.A. Carrascal, J.A. Polanco, J.A. Casado, S. Diego, I. Sosa, C. Thomas**

Departamento de Ciencia e Ingeniería del Terreno y los Materiales.

E.T.S. de Ingenieros de Caminos, Canales y Puertos. Universidad de Cantabria

Avda. Los Castros s/n, 39005-Santander, España.

carrasci@unican.es. Tfno. +34 942 20 18 28

### **RESUMEN**

Los sistemas de sujeción de ferrocarril de alta velocidad emplean diferentes componentes fabricados en Poliamida (PA) 6.6 reforzada con fibra corta de vidrio en un 35 % en peso. Parte de estas piezas son desechadas, por no superar los controles de calidad en producción y por deterioro en servicio. En trabajos previos, se determinó el grado de reciclabilidad óptimo de este material que garantizase su uso industrial en condiciones de máxima seguridad. En este trabajo se pretende valorizar el material polimérico reciclado, que no garantice una nueva inyección de elementos de responsabilidad, para fabricar pantallas acústicas de hormigón. Hasta la fecha en este tipo de instalación se ha empleado hormigones con espumas de polímeros y arcillas expandidas, entre otros materiales. La poliamida reforzada reciclada puede aportar propiedades aislantes al hormigón, además de un correcto comportamiento mecánico, comparando con el resto de opciones. El propósito de la presente investigación es valorar la influencia que supone utilizar la poliamida reforzada reciclada sobre las propiedades físicas y mecánicas de hormigones en los que parte del árido ha sido sustituido por el material reciclado.

### **1. INTRODUCCIÓN**

La PA 6 y 6.6 reforzada con fibra corta de vidrio es un material ampliamente empleado en pequeños elementos de vía de sistemas de sujeción para ferrocarril de alta velocidad. Sus principales cualidades son una elevada resistencia mecánica, tanto a esfuerzos estáticos como dinámicos, conjugada con su naturaleza aislante eléctricamente. En el sistema actual de sujeción empleado en alta velocidad española dos de los componentes son de poliamida: las placas tope y las vainas de anclaje.

Estas piezas poseen una aplicación estructural de responsabilidad dentro de la vía. Una parte de ellas son desechadas por no superar los controles de calidad, éstas junto con el material sobrante de las mazarotas de la inyección y el necesario para la puesta a punto de las inyectoras, constituyen casi el 10 % de la producción total. El 90 % restante corresponde a las placas para la puesta en vía que tras su ciclo de vida son retiradas. En trabajos previos (Casado et al. 2007 y 2010), se determinó el grado de reciclabilidad óptimo de este material que garantizase su reutilización industrial en condiciones de máxima seguridad.

Las pantallas acústicas son barreras para minimizar o eliminar la contaminación acústica tanto de fuentes fijas como ruido de tránsito rodado cuyo impacto se refleja a

través de sus efectos nocivos y molestos en la población. Estas pantallas están compuestas de hormigón y, además se suele añadir otros elementos que pueden ser de origen natural como la madera o manufacturados como el caucho. Existen diferentes investigaciones sobre las buenas características ofrecidas por hormigones aislantes basados en recursos renovables con agregados naturales (Palzer y Leydolph 2006).

El objeto de este trabajo es estudiar las propiedades mecánicas del mortero y del hormigón con agregados de poliamida reciclada, que ya no acredite propiedades físico-mecánicas que aseguren unas prestaciones de responsabilidad, para su posterior funcionalidad como pantalla acústica. Esto se hace necesario puesto que cualquier tipo de sustitución de componentes puede ir acompañado de una pérdida de calidad del material con una degradación de sus propiedades que pudiera limitar su reutilización. Esta valorización supone un gran ahorro tanto económico como medio ambiental.

## 2. MATERIAL EMPLEADO

En este trabajo se probaron dos materiales diferentes, un mortero y un hormigón con sustitución parcial de la arena por poliamida reciclada. El mortero se empleó para comprobar la influencia de diferentes grados de sustitución y el estado inicial de la granza de PA. Con el hormigón se comprobaron diferentes grados de sustitución.

Para la fabricación de estos materiales se añadieron dos tipos diferentes de agregados, PA 6.6 sin refuerzo, de forma esférica de 2,5 mm de diámetro aproximadamente y PA 6.6 reforzada con un 35 % en peso de fibra corta de vidrio procedente de la trituración de placas acodas A2 (ADIF 1998), componente del sistema de sujeción de ferrocarril de alta velocidad, cuyo tamaño se sitúa en el intervalo 1-4 mm. La poliamida reciclada sólo fue inyectada una vez y por tanto se trata de un primer grado de reciclado.

Se fabricaron morteros con diferentes grados de sustitución de la arena por poliamida en volumen 20, 35 y 50 %. Se utilizaron dos tipos de agregados, granza de PA sin reforzar y sin reciclar (G), y PA reforzada y reciclada (R). También se utilizaron diferentes grados de humedad de la PA: secas (D) y saturadas de humedad (H). A continuación se indican las referencias empleadas para la identificación de los diferentes morteros fabricados:

1. M(0). Mortero patrón, fabricado según UNE EN 196-1 (AENOR 2005) empleando cemento CEM II 42,5.
2. M(X)-G/R-D/H. Mortero similar al anterior con sustitución del X % en volumen de arena por poliamida. El segundo código indica el tipo de refuerzo de la PA y el tercero el grado de humedad de la misma.

Para las probetas de hormigón se eligió como hormigón patrón uno de alta resistencia y autocompactante. Se fabricaron probetas cúbicas 100x100x100 mm<sup>3</sup> de diferentes dosificaciones en las que se modificó únicamente el porcentaje en volumen de la arena caliza por poliamida reciclada y saturada (40 y 80 %). Las referencias empleadas son las siguientes:

3. H(0). Hormigón patrón. La dosificación de referencia fue; grava: 8.8 kg; gravilla: 10 kg; arena caliza: 11 kg; arena de sílice: 5.5 kg; cemento 52.5 R: 9 kg; agua: 2.9 kg; Glenium ® ACE 425: 0.2 kg; Meyco ® MS 685: 0.2 kg; y filler calizo: 2 kg. La resistencia nominal estimada para esta dosificación es de 90 MPa.

4. H(X). Hormigón con sustitución del X % en volumen de la arena caliza por poliamida reciclada y saturada.

### 3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

En este trabajo la experimentación se ha centrado en la caracterización mecánica de los materiales intentando buscar la pérdida de propiedades con el grado de sustitución de arena por poliamida, así como con el empleo de refuerzo o de saturación de la PA.

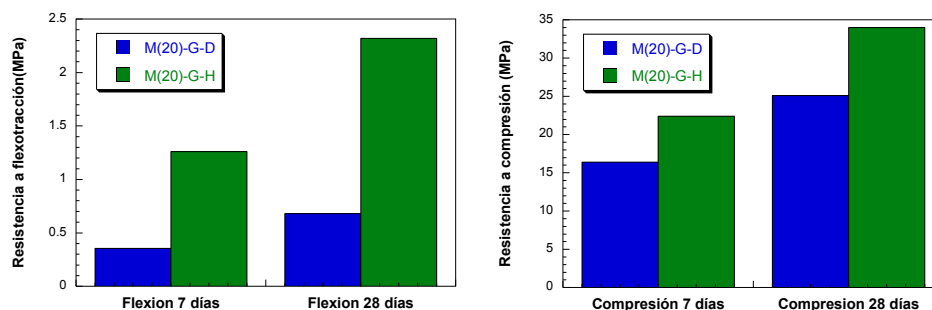
Para la caracterización de los morteros se realizaron ensayos de flexotracción y compresión según la norma UNE EN 196-1 (AENOR 2005). En paralelo se realizaron ensayos de durabilidad sobre los hormigones. Se determinó la permeabilidad al oxígeno según UNE 83981 (AENOR 2008) y penetración de agua bajo presión según UNE-EN 12390-8 (AENOR 2009). Por otro lado, se realizaron 20 ciclos térmicos entre temperatura ambiente y 100 °C para analizar la compatibilidad dimensional y la aparición de fisuras en la interfase entre poliamida y la pasta de cemento.

Por último se realizó un estudio fractográfico por medio de Microscopía Electrónica de Barrido para comprobar la adherencia de la poliamida reforzada y reciclada al resto de componentes del hormigón.

### 4. ANÁLISIS DE RESULTADOS

#### 4.1. Influencia del contenido de humedad inicial de la poliamida

La figura 1 representa la evolución de las resistencias a flexotracción y compresión de probetas de mortero con una sustitución del 20 % de arena por granza sin reforzar con diferentes grados de humedad, seca y saturada.



**Fig. 1. Influencia en la resistencia mecánica del contenido de humedad de la PA.**

Se puede comprobar que, tanto a flexotracción como a compresión, así como, a 7 y 28 días, el comportamiento mecánico mejora al incorporar agua a la PA. Debido al carácter higroscópico que presenta la poliamida (Carrascal et al. 2005), favorecido por el incremento térmico ocasionado por el fraguado del cemento, parte del agua de amasado es absorbida por la poliamida. Tras la rotura de las probetas se determinó, utilizando técnicas gravimétricas, la humedad de la PA, que inicialmente se introdujo en el mortero seco, alcanzando valores ligeramente superiores al 9 % en peso. Esta absorción de agua provoca una caída en la relación agua/cemento real, que se sitúa inicialmente en un valor nominal del 0,5 %. Este hecho debería provocar un efecto en la resistencia opuesto al que se ha producido, es decir, la resistencia debería incrementarse con la

disminución de la relación agua/cemento. El problema que surge con la absorción de agua es el hinchamiento sufrido por la poliamida, que para los niveles de humedad calculados, el incremento de volumen podría situarse en torno al 7,5 %. (Carrascal 2006) Este hinchamiento hace incompatible dimensionalmente a la poliamida con el mortero que está fraguando a su alrededor, provocando fisuras que debilitan mecánicamente al material con los resultados claros que se aprecian en la figura 3.

#### 4.2. Influencia de la presencia del refuerzo de la Poliamida

La figura 2 representa la evolución de las resistencias a flexotracción y compresión a 28 días de probetas de mortero con diferentes grados de sustitución de arena por Poliamida seca con y sin refuerzo.

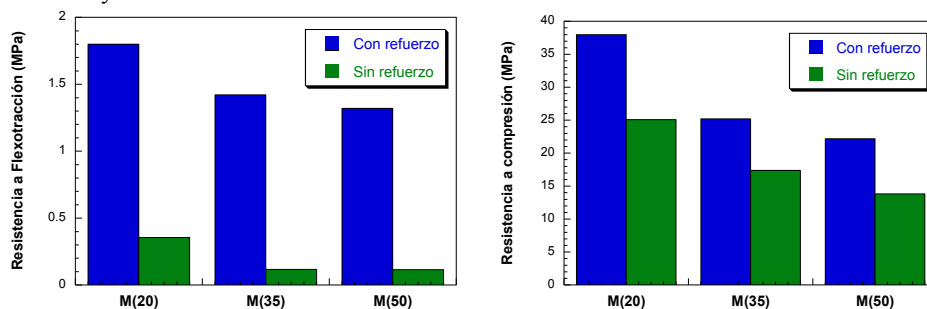


Fig. 2. Influencia de la presencia de refuerzo en la poliamida.

Se puede comprobar la gran influencia de la presencia del refuerzo, y se hace especialmente notable en la resistencia a flexotracción donde las resistencias son como mínimo un 400 % mayor, mientras que en compresión los incrementos de resistencia empleando refuerzo se sitúan en torno al 50 %.

#### 4.3. Influencia del grado de sustitución de PA reforzada

En la figura 3 se comprueba la pérdida de resistencia a flexotracción y compresión a 28 días de probetas de mortero a medida que se incrementa el grado de sustitución de la arena por poliamida reforzada y reciclada seca debido a la menor resistencia a compresión de la poliamida reforzada respecto a la arena.

#### 4.4. Influencia del grado de sustitución en la durabilidad del hormigón

Al igual que ocurría con los morteros, en la figura 4 se puede comprobar que la resistencia del hormigón disminuye con el incremento de la carga de poliamida reforzada. Asimismo, como se puede observar en la tabla 1, la durabilidad del hormigón se ve perjudicada al incrementar la carga de poliamida reforzada.

ENSAYO	H(80)	H(40)
Penetración de agua (mm)	21.7	10.8
Permeabilidad al oxígeno (m <sup>2</sup> )	$2.43 \cdot 10^{-13}$	$8.83 \cdot 10^{-17}$

Tabla 1. Influencia del grado de sustitución en la durabilidad del hormigón

Entre los factores que incrementan el grado de porosidad se encuentra la dificultad intrínseca al proceso de amasado por el empleo de un material menos denso. Estos incrementos en la porosidad con el grado de sustitución se pueden reducir con una

optimización de la dosificación compensando la relación arena/poliamida, que en este trabajo se ha realizado arbitrariamente.

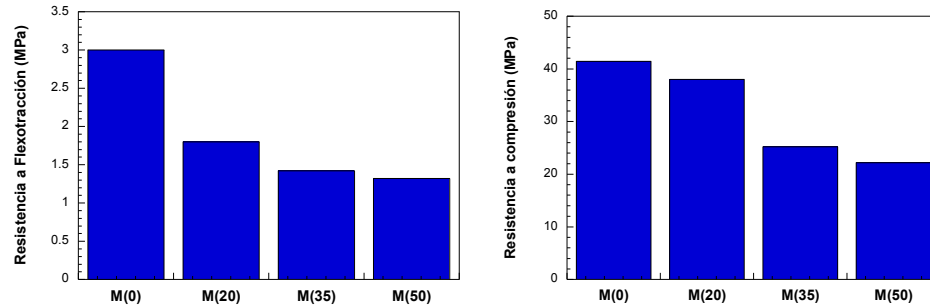


Fig. 3. Influencia de los diferentes grados de sustitución de la poliamida reforzada.

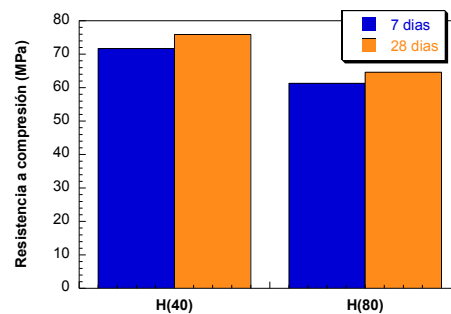


Fig. 4. Influencia del grado de sustitución en la resistencia del hormigón.

Tras los veinte ciclos térmicos se comprobó la compatibilidad entre la poliamida y el hormigón, no apreciándose fisuración en las superficies analizadas. La figura 5 muestra la unión correcta entre una partícula de poliamida reforzada y la pasta de cemento.

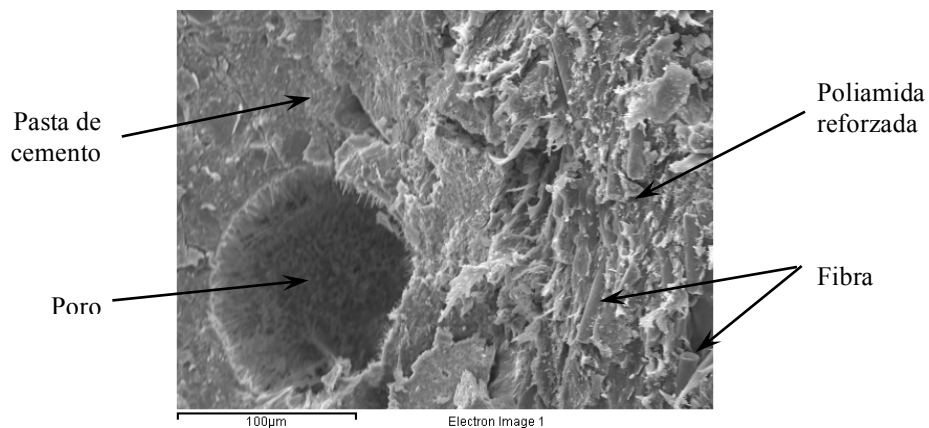


Fig. 5. Detalle de la unión partícula de PA reforzada y reciclada - pasta de cemento

## 5. CONCLUSIONES

La poliamida reforzada y reciclada permite la obtención de hormigón para aislamiento tanto de ruido como de vibraciones con mayor resistencia que otros rellenos empleados, como el poliestireno, el caucho, la arcilla expandida o las fibras naturales.

Es conveniente que la poliamida se introduzca saturada en el hormigón para evitar su hinchamiento por absorción del agua de amasado y, de esta forma, la disminución de su resistencia.

El refuerzo de fibra de vidrio de la poliamida mejora la resistencia del hormigón y el grado de sustitución de la poliamida reforzada la disminuye.

La durabilidad del hormigón fabricado con poliamida reforzada y reciclada se puede ver perjudicada por las dificultades que la adición de esta carga provoca en el proceso de amasado del hormigón.

## REFERENCIAS

- ADIF. Especificación Técnica de Placas Acodadas Ligeras de Sujeción. *E.T. 03.360.578.3. Mantenimiento de infraestructura Primera edición: mayo 1998.*
- AENOR, UNE 83981 (2008). *Durabilidad del hormigón. Métodos de ensayo. Determinación de la permeabilidad al oxígeno del hormigón endurecido.*
- AENOR, UNE-EN 12390-8 (2009). *Ensayos de hormigón endurecido. Parte 8: Profundidad de penetración de agua bajo presión.*
- AENOR, UNE-EN 196-1 (2005). *Métodos de ensayo de cementos. Parte 1: Determinación de resistencias mecánicas.*
- CARRASCAL I. A. et al. (2005). Absorption and Diffusion of Humidity in Fiberglass-Reinforced Polyamide. *Polymer composites*, vol. 26, issue 5, pp. 580-586.
- CARRASCAL I. A. (2006). *Optimización y análisis de comportamiento de sistemas de la sujeción para vías de ferrocarril de alta velocidad española.* Tesis Doctoral. Universidad de Cantabria.
- CASADO, J.A. et al. (2007). Efecto del reciclado de PA reforzada en el comportamiento mecánico de placas de sujeción de vía de ferrocarril para AVE. *Actas del VII Congreso Nacional de Materiales Compuestos*, pp. 811-818. Valladolid.
- CASADO, J.A. et al. (2010). Mechanical behavior of recycled reinforced polyamide railway fasteners. *Polymer Composites*, vol. 31, issue 7, pp. 1142-1149.
- PALZER, S., LEYDOLPH, B. (2006). Acoustic elements made of hemp-and-miscanthus concrete for use in Boise barriers. *Concrete precasting and technology*, vol. 72, issue 11, pp. 44-53.



## **High-performance concrete with addition of rice husk ash and rubber waste**

**J.L. Akasaki, A.R.B. Vasconcelos,**

UNESP – Un Estadual Paulista, Departamento de Engenharia Civil, Ilha Solteira, Brazil.

**J. Payá, M.M. Tashima,**

Departamento de Ingeniería de la Construcción y de Proyectos de Ingeniería Civil, Instituto de Ciencia y Tecnología del Hormigón, Universidad Politécnica de Valencia, España.

**J.L.P. Melges,**

UNESP – Un Estadual Paulista, Departamento de Engenharia Civil, Ilha Solteira, Brazil.

**C.F. Fioriti**

UNESP – Un Estadual Paulista, Departamento de Engenharia Civil, Presidente Prudente, Brazil.

### **ABSTRACT**

Since the 1970s, it can be observed that many concrete structures in Brazil have suffered a growing degradation. The concern with the durability of these structures is the cause that motivated a substantial research in the country, aiming to improve the quality and to the reduction of cost related to maintenance and repairs. This work deals with the durability of high-performance concrete elaborated with two types of addition. The first one is the rice husk ash that partially replaces the cement, and the second one is the rubber waste produced from scraped tires, that partially replaces the aggregates. The tests of durability, applied to the concrete specimens, seek to represent many of the degradation processes, such as the actions of water, of temperature, of salts and of acid solution. The analysis of the results showed that the use of the additions influenced the effect of the harmful actions in the concrete. The tested specimens were made with Silica Fume, Rice Husk Ash, and tire rubber waste. In general, the study showed that the durability was not affected with the addition of the residues. It was observed that the presence of tire rubber residue in the concrete was very effective to combat the actions of chemical agents, of the high temperatures and of the penetration of water. Rice Husk Ash, even with larger particles, had similar results to that of the Silica Fume.

### **1. INTRODUCTION**

The durability of a structure is related to their constituent materials. The examples of constituent materials used in civil construction for the manufacture of the concrete are aggregate, cement, water and additions. The construction process also influences the durability. A well executed work will have great influence on the longevity of the structure. The durability of concrete is not a quantity that can be measured accurately.

In Brazil and in the world, there are several experimental tests and empirical models that can be used to measure the durability of concrete, but they usually have many conditions of boundary and are also very specific to each type of the aggressive agents that exist in the respective environment.

Mehta and Monteiro (2008) say that, in the industrially developed countries, 40% of investments in construction are destined for the maintenance of structures and only 60% are for the construction of new structures. This fact encourages professionals to provide appropriate solutions for each type of construction with the concern focused on the durability and functionality.

According to Liu et. al. (2006), the component materials of concrete have a major role in the test results of abrasion/erosion. A relevant fact is that when the water/binder relation grows from 0.28 to 0.50, it can be observed an increase of 76% of the weight loss.

Yilmaz and Değirmenci (2009) mentioned that the compressive strength of the mixtures decreased with the increase of the rubber waste particle's size, but it increased with the increase of the quantity of ash. The use of such wastes in large quantities in the civil construction industry seems to be a reasonable solution to the environmental aspect. The use of rubber waste and rice husk ash in composite materials is an opportunity to recycle these wastes.

Saraswathy and Song (2007) say that the incorporation of rice husk ash by up to 30%, in substitution of cement, reduces chloride penetration, decreases permeability and improves the corrosion resistance properties.

According to Salas et. al. (2009), the high content of amorphous  $\text{SiO}_2$  in the ash of rice husk promotes a greater reactivity and a significant increase of the compressive strength of concrete when compared to the results obtained with concrete made with silica fume and with the same condition of replacement. The improvement in durability can also be noted due to the refining of the pore structure.

## **2. EXPERIMENTAL PROGRAM**

### **2.1 Rice Husk Ash (RHA)**

The RHA was obtained by burning process without temperature control, although the firing temperature could be measured, reaching 850°C. The RHA has a light gray color and its test of diffraction of X-ray showed a deviation from the baseline between 15 degrees and 17 degrees. So this material has an amorphous characteristic. Table 1 shows the physical and the chemical characterizations performed on the rice husk ash, comparing its results with the concrete and with the silica fume.

### **2.2 Concrete mixture proportioning**

Table 2 presents the four mixture proportioning adopted in this study. The mixtures that contain tire rubber waste (RTR) had the substitution of the sand by the waste in 3% by volume.

Physical-chemical analyses of the Cement, the RHA and the Silica Fume		Cement	RHA	Silica Fume
Absolute density (g/cm <sup>3</sup> )		3,08	2,15	2,15
Loss to fire (%)		3,97	3,79	4,34
Chemical Analysis (%)	SiO <sub>2</sub>	23,89	90,37	91,73
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,72	0,43	0,14
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,91	0,12	0,29
	CaO	51,27	1,25	0,37
	MgO	4,48	0,27	0,36
	SO <sub>3</sub>	3,55	0,17	0,54
	Na <sub>2</sub> O	0,18	0,02	-
	K <sub>2</sub> O	0,96	0,48	-

Table 1. Physical and chemical characterizations of the RHA.

MATERIALS	5% SF	5% RHA	SF with RTR	RHA with RTR
Cement (kg/m <sup>3</sup> )	428,8	428,8	428,8	428,8
Silica Fume (kg/m <sup>3</sup> )	16,0	-	16,0	-
RHA (kg/m <sup>3</sup> )	-	15,72	-	15,72
Coarse Aggregate (kg/m <sup>3</sup> )	1081,1	1081,1	1081,1	1081,1
Fine Aggregate (kg/m <sup>3</sup> )	812,6	812,6	733,1	733,1
RTR (kg/m <sup>3</sup> )	-	-	34,5	34,5
Water (l/m <sup>3</sup> )	170,9	170,9	170,8	170,8
Admixture (kg/m <sup>3</sup> )	2,257	2,257	2,257	2,257
Water/Binder (w/b)	0,35	0,35	0,35	0,35
Slump (cm)	21,3	20,0	21,0	19,8

Table 2. Concrete mixture proportioning.

## 2.3 Performed Tests

### 2.3.1 Water absorption by immersion

To realize the water absorption test and the porosity test, NBR 9778 (2005) recommends the molding of three cylindrical specimens, with dimension of 100mmx200mm, to be tested at ages of 7 days and 28 days.

### 2.3.2 Cyclic Water/Oven Test

The cyclic test was conducted over a period of four months. The specimens suffered 120 cycles alternating wet and dry environment conditions, in order to observe the behavior of them in this condition so adverse. For each mixture proportioning, three cylindrical test specimens with dimension of 100mmx200mm were molded. After the period of curing, the specimens were left in a moist chamber for the realization of the initial weight and then immersed in water for 14 hours. After that, they were dried in an oven for eight hours and then they were left to cool at room temperature for 1 hour, concluding a cycle. The test procedure was resumed with the re-weighing, with the evaluation of cracks and with the measurement of the loss of mass.

### 2.3.3 Test of resistance to chemical attack by lactic acid

For each mixture proportioning, six cylindrical test specimens with size of 100x200mm were made. After 28 days of curing, they were dried at room temperature, weighed and placed in solutions containing lactic acid at a concentration equal to 14% for a period of 5 days. In order to accelerate the degradation process, these cylindrical test specimen were removed from the container of acid and then washed to remove the concrete waste and the soluble salts resulting from chemical changes between the cement and acid

solution deposited on its surface, leaving them to air dry for 6 days. After that, it ended a cycle of 11 days, initiating another one. It carried a new weighing and then the cylindrical test specimen was dipped again, until the specimen complete all the cycles. For the same specimen, the weight measured indicated mass loss for each cycle.

### 2.3.4 Test of Resistance to Abrasion/Erosion

The loss of material due to deterioration of the structure by the wear of the surface was expressed by percentage of weight loss. The wear was due to the contact among the cylindrical specimen with size of 300mmx100mm and the steel balls, which are placed in a sort of cylinder which is immersed in water. The wear is calculated in function of the percentage of the initial mass. The specimen was weighed before starting the test and after 10, 24, 48 and 71 hours. The specimens were tested at an age of 7 days and 28 days.

## 3. RESULTS AND DISCUSSION

### 3.1 Compressive strength of concrete and water absorption

The compressive strength test was done according to the procedures of the NBR 5739 (2007). The addition of RHA showed satisfactory results for water absorption by immersion,. However, the mixture proportioning with the silica fume was more effective in reducing water adsorbed than the one with the RHA. The addition of rubber waste also promoted the decrease in absorption when compared with the other mixture proportionings without this addition. There was no large variation of the absorption between 7 and 28 days. Figures 1 and 2 contain the results of the compressive strength test and water absorption by immersion, respectively.

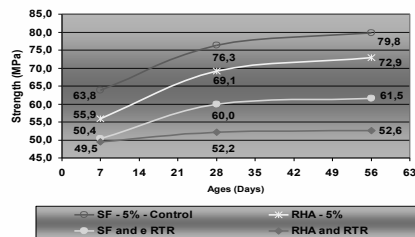


Fig. 1. Results of compressive strength.

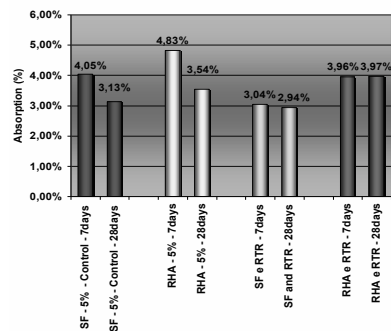


Fig. 2. Results of water absorption.

### 3.2 Cyclic Water/Oven Test

To increase the effect of temperature change and climate, it was decided that during the execution of the test, the specimens would be removed from the oven, which was at a temperature of 105°C, and immersed in sequence in a tank with water. The Figure 3 show the appearance of efflorescence due to the leaching of  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , removing the calcium carbonate that is soluble in the interior of the concrete and carrying it to the surface.

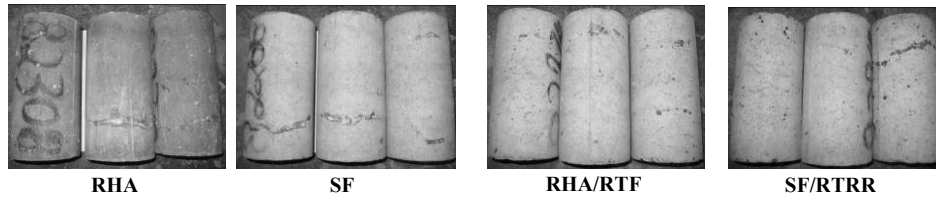


Fig. 3. Appearance of efflorescence due to the leaching of  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .

### 3.3 Resistance to chemical attack by lactic acid

The mixture proportioning containing only RHA had a higher percentage of weight loss, while the mixture proportionings that had the addition of rubber waste were more successfully managed to prevent the entry of harmful agents, showing its greater capacity for waterproofing. The Figure 4 presents for each mixture, the loss of mass for two cycles. The Figure 5 show a comparison among the degraded surfaces.

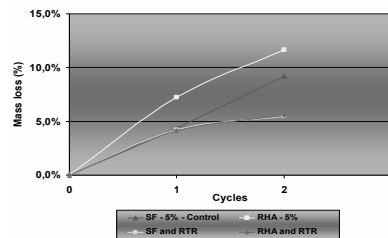


Fig. 4. Loss of mass due to chemical attack by lactic acid.



Fig. 5. Comparison among the degraded surfaces.

### 3.4 Resistance to Abrasion/Erosion

The soundness of the mortar was observed in the erosion/ abrasion test, showing little variation in mass loss among the mixtures studied. The mixtures with rubber waste had the smallest mass loss as shown in Figure 6.

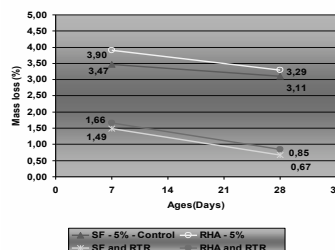


Fig. 6. Mass loss by abrasion/erosion.

#### 4. CONCLUSIONS

The decrease of compressive strength in the mixtures was observed when RHA and rubber waste were used. It was observed a reduction of 10% when RHA is added, of 20% when tire rubber is added, and 30% for the same mixture proportioning in relation to the reference mixture made with silica fume. The test results of water absorption by immersion showed increased absorption for the mixtures with the addition of ashes to SF. The features with SF and RTR had results within the same range of the sampling interval. The absorption of water by capillary showed no significant influence on the additions in the study. The decrease in compressive strength test in cycling water/oven showed similar values for SF and RHA, 14MPa and 15MPa, respectively, and RTR obtained the lower falls, 11MPa for both mixtures and RTR and Rubber SF and RHA were more resistant to this request. For the chemical test - attack by lactic acid -, the mixtures containing RTR showed that this addition provides a lower loss of mass in the cylindrical test specimens. The mixture containing only RHA showed higher weight loss when compared to silica fume. For abrasion/erosion test, mixtures containing rubber waste had the lowest mass loss, showing a good quality of the concrete. The durability was not decreased with the addition of waste proposed by the work, moreover, the rubber waste showed, even with the lower density of the mixtures without this addition, similar values for water absorption and was very effective in combat action chemicals and water/oven cycles.

So, the main contribution of this work was to show that the use of RHA can offer good results of durability, compared to mixes made with silica fume.

#### ACKNOWLEDGEMENTS

The authors thank to CNPq and FAPESP (Brazil) by the financial support granted for the project, Holcim Brasil, Sika S.A, Regigant Recuperadora de Pneus, Porto de Areia São Judas Tadeu and Mineração Noroeste Paulista.

#### REFERENCES

- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. (2007). NBR 5739: Concreto – Ensaio de compressão de corpos de prova cilíndricos. Rio de Janeiro: ABNT, 9p.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. (2005). NBR 9778: Argamassa e concreto endurecidos – Determinação da absorção de água por imersão, índice de vazios e massa específica. Rio de Janeiro: ABNT, 4p.
- LIU, Y. W.; YEN, T., HSU, T. H. (2006). Abrasion erosion of concrete by water-borne sand. *Cement and Concrete Research*, Elmsford, v. 36, n. 10, pp. 1814-1820.
- MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. (2008). Concreto: microestrutura, propriedades e materiais. 3. São Paulo: IBRACON, 674p.
- SALAS, A.; DELVASTO, S.; GUTIERREZ, R. M.; LANGE, D. (2009). Comparison of two processes for treating rice husk ash for use in high performance concrete. *Cement and Concrete Research*, v. 1, n. 39, pp. 773-778.
- SARASWATHY, V., SONG, H. W. (2007). Corrosion performance of rice husk ash blended concrete. *Construction and Building Materials*, v. 21, n. 8, p. 1779-1784.
- YILMAZ, A., DEGIRMENCI, N. (2009). Possibility of using waste tire rubber and fly ash with Portland cement as construction materials. *Waste Management*, v. 1, n. 29, pp.1541-1546.

## Límites de la capacidad de refuerzo a flexión con FRP

**E. Díaz Heredia**

Dr. Ingeniero de Caminos, Canales y Puertos, INTEMAC.

[ediaz@intemac.es](mailto:ediaz@intemac.es)

### RESUMEN

A pesar de que en los refuerzos a flexión de secciones de hormigón armado reforzadas con materiales compuestos los niveles teóricos alcanzables suponen incrementos de capacidad a flexión de la sección del 10 al 160%, en las distintas Guías de aplicación práctica de este tipo de refuerzos, tales como la Guía ACI 440.2R-02 o el Bulletin 14 de *fib*, se sugiere que el material de refuerzo actúe como “refuerzo secundario”, de manera que en situación accidental (fuego, acto vandálico, etc.) que conduzca a pérdida de colaboración del refuerzo, la estructura original tenga una seguridad reducida pero que no conlleve al colapso. De un estudio basado en el análisis de ambas limitaciones se desprende que por aplicación de ambos criterios, y para los casos usuales de estructuras de edificación, la capacidad máxima del refuerzo no debería superar el 62% de la resistencia del elemento original, destacando que la aplicación del criterio establecido por el Bulletin 14 de *fib* es aún más limitativo que el criterio establecido por ACI 440.2R-02.

### 1. INTRODUCCIÓN

La solución de refuerzo de elementos estructurales de hormigón armado mediante la incorporación de laminados de materiales compuestos adheridos a la superficie mediante adhesivos viene siendo empleada de forma sistemática para el refuerzo de secciones en flexión desde hace décadas.

Si bien han sido múltiples las investigaciones teóricas y experimentales realizadas para establecer modelos de comportamiento con la fiabilidad necesaria existen lagunas en el conocimiento del comportamiento teórico de las secciones y elementos reforzados con esta técnica, de modo que no existe un cuerpo de doctrina único que establezca directrices claras sobre las reglas a las que debe ajustarse el proyecto de elementos reforzados mediante este procedimiento.

Sin embargo todas las guías de aplicación de este tipo de refuerzos coinciden en imponer limitaciones a este tipo de refuerzos que condicionan de forma determinante la cuantía de refuerzo. En el presente documento se resume el análisis realizado con objeto de analizar la incidencia de este aspecto.

## 2. PRINCIPIOS GENERALES

Todas las guías indican que el elemento reforzado ha de cumplir los estados límites últimos y de servicio con suficiente ductilidad y de acuerdo a las situaciones de diseño, combinaciones de cargas y coeficientes de seguridad definidos para las estructuras de hormigón en las diferentes normativas de aplicación.

Así en ACI 440.2R-02 (2003) se indica la posibilidad de que si bien se podrían alcanzar incrementos de capacidad a flexión del 10% al 160 %, considerando la ductilidad de las secciones así como los condicionantes que establecen los estados límites de servicio, los incrementos de capacidad portante se reducen a valores del 5 al 40 %.

De manera análoga *fib* Bulletin 14 (2001) coincide en sugerir que a pesar de la posibilidad teórica de alcanzar importantes niveles de refuerzo, el material de refuerzo ha de actuar como “refuerzo secundario”, de manera que en situación accidental (fuego, acto vandálico, etc.,) la estructura original sin reforzar garantice que no se produce el colapso.

A partir de lo anterior las limitaciones que respecto al nivel de refuerzo a implementar se imponen son:

- *Fib* Bulletin 14 indica que la estructura original sin reforzar ha de resistir la combinación de cargas accidental solicitante de la sección reforzada.
- ACI 440.2R-02 indica que el elemento sin reforzar ha de ser capaz de resistir la siguiente combinación de acciones:

$$(\phi R_n)_{\text{estructura original}} \geq (1.2 S_{DL} + 0.85 S_{LL})_{\text{nueva}} \quad (1)$$

Siendo:

$R_n$ :	capacidad resistente nominal de la estructura original
$S_{DL}$ :	solicitación debida a cargas permanentes
$S_{LL}$ :	solicitación debida a sobrecargas
$\phi$ :	coeficiente de minoración función de la ductilidad de la sección.

$$\phi = \begin{cases} 0.90 & \text{si } \epsilon_s \geq 0.005 \\ 0.70 + \frac{0.20(\epsilon_s - \epsilon_{sy})}{0.005 - \epsilon_{sy}} & \text{si } \epsilon_{sy} < \epsilon_s < 0.005 \\ 0.70 & \text{si } \epsilon_s \leq \epsilon_{sy} \end{cases} \quad (2)$$

Lo anterior establece, desde un punto de vista práctico, una limitación de la capacidad de refuerzo que presenta cualquier sección de hormigón armado.

Este aspecto se ha evaluado mediante un análisis que ha permitido determinar el incremento de solicitación que sería admisible en la sección original reforzada para no



sobrepasar la capacidad resistente que debería ser soportada por la sección de acuerdo con las condiciones antes indicadas.

### 3. CÁLCULO DEL LÍMITE DE LA CAPACIDAD DE REFUERZO

De acuerdo con lo anterior y considerando que el refuerzo se realice para cualquiera de las siguientes tres hipótesis

- Incremento de la carga permanente
- Incremento proporcional de las cargas permanentes y de las sobrecargas
- Incremento de las sobrecargas

hemos evaluado, para una estructura proyectada para una carga total  $CT=CP+SOB$  los límites  $\Delta P$  que podría alcanzar el refuerzo en relación a la solicitación para la que fue calculada la estructura original  $CT$ , todo ello para diferentes relaciones de carga permanente,  $CP$ , a carga total,  $CT$ , y de acuerdo a las hipótesis de cálculo establecidas por ACI 318 y EC-2.

- **Aplicando Código ACI-318**

Las hipótesis de ACI-318 para una resistencia nominal de la sección reforzada  $R_{n,R}$  serían las siguientes

$$\phi R_{n,R} = 1.2 \cdot (DL + \Delta DL) + 1.6 \cdot (LL + \Delta LL) \quad (3)$$

$$\phi R_{n,R} = 1.4 \cdot (DL + \Delta DL) \quad (4)$$

debiendo cumplirse de acuerdo a ACI 440.2R-02 [1], para una resistencia nominal de la sección sin reforzar  $R_n$

$$\phi R_n = 1.2 \cdot (DL + \Delta DL) + 0.85 \cdot (LL + \Delta LL) \quad (5)$$

$$\phi R_n = 1.4 \cdot (DL + \Delta DL) \quad (6)$$

y siendo  $\Delta DL$  y  $\Delta LL$  los incrementos de carga permanente y de sobrecargas para los que se establece el refuerzo.

- **Aplicando EC-2**

En el caso de considerar lo indicado en EC-2 de coeficientes de mayoración de acciones de 1.35 para cargas permanentes y 1.50 para sobrecargas, junto a un coeficiente reductor para la sobrecarga en la hipótesis accidental,  $\beta$  con valores 0.8, 0.9 y 1.

### 4. RESULTADOS

En las tablas adjuntas acompañamos los resultados obtenidos por aplicación de los criterios expuestos. En dichas tablas destacar que se distinguen los resultados a los que conduce el adoptar valores del coeficiente  $\beta$  definidos por EC-2 de 0.8, 0.9 y 1.

HIPÓTESIS DE INCREMENTO DE CAPACIDAD EN SOBRECARGAS							
Código ACI 318		EC2 con $\beta=0.8$		EC2 con $\beta=0.9$		EC2	
CP/CT	$\Delta P$	CP/CT	$\Delta P$	CP/CT	$\Delta P$	CP/CT	$\Delta P$
0,00	0,88	0,00	0,88	0,00	0,67	0,00	0,50
0,10	0,79	0,10	0,79	0,10	0,60	0,10	0,45
0,20	0,71	0,20	0,70	0,20	0,53	0,20	0,40
0,30	0,62	0,30	0,61	0,30	0,47	0,30	0,35
0,40	0,53	0,40	0,53	0,40	0,40	0,40	0,30
0,50	0,44	0,50	0,44	0,50	0,33	0,50	0,25
0,60	0,35	0,60	0,35	0,60	0,27	0,60	0,20
0,70	0,26	0,70	0,26	0,70	0,20	0,70	0,15
0,80	0,18	0,80	0,18	0,80	0,13	0,80	0,10
0,90	0,11	0,90	0,09	0,90	0,07	0,90	0,05
1,00	0,24	1,00	0,00	1,00	0,00	1,00	0,00

**Tabla 1. Hipótesis de incremento de capacidad ( $\Delta P$ ) en sobrecargas (SOB).**

HIPÓTESIS DE INCREMENTO DE CAPACIDAD EN CP. Y SOB. PROPORCIONALMENTE							
Código ACI 318		EC2 con $\beta=0.8$		EC2 con $\beta=0.9$		EC2	
CP/CT	$\Delta P$	CP/CT	$\Delta P$	CP/CT	$\Delta P$	CP/CT	$\Delta P$
0,00	0,88	0,00	0,88	0,00	0,67	0,00	0,50
0,10	0,76	0,10	0,74	0,10	0,57	0,10	0,43
0,20	0,65	0,20	0,62	0,20	0,48	0,20	0,37
0,30	0,55	0,30	0,51	0,30	0,41	0,30	0,32
0,40	0,45	0,40	0,41	0,40	0,33	0,40	0,26
0,50	0,37	0,50	0,33	0,50	0,27	0,50	0,21
0,60	0,28	0,60	0,25	0,60	0,21	0,60	0,17
0,70	0,21	0,70	0,18	0,70	0,15	0,70	0,12
0,80	0,13	0,80	0,11	0,80	0,10	0,80	0,08
0,90	0,08	0,90	0,05	0,90	0,05	0,90	0,04
1,00	0,17	1,00	0,00	1,00	0,00	1,00	0,00

**Tabla 2. Hipótesis de incremento de capacidad ( $\Delta P$ ) en cargas permanentes (CP) y sobrecargas (SOB) proporcionalmente.**

<b>HIPÓTESIS DE INCREMENTO DE CAPACIDAD EN CARGA PERMANENTE</b>							
Código ACI 318		EC2 con $\beta=0.8$		EC2 con $\beta=0.9$		EC2	
CP/CT	$\Delta P$	CP/CT	$\Delta P$	CP/CT	$\Delta P$	CP/CT	$\Delta P$
0,00	0,63	0,00	0,52	0,00	0,44	0,00	0,37
0,10	0,56	0,10	0,47	0,10	0,40	0,10	0,33
0,20	0,50	0,20	0,41	0,20	0,36	0,20	0,30
0,30	0,44	0,30	0,36	0,30	0,31	0,30	0,26
0,40	0,38	0,40	0,31	0,40	0,27	0,40	0,22
0,50	0,31	0,50	0,26	0,50	0,22	0,50	0,19
0,60	0,25	0,60	0,21	0,60	0,18	0,60	0,15
0,70	0,19	0,70	0,16	0,70	0,13	0,70	0,11
0,80	0,13	0,80	0,10	0,80	0,09	0,80	0,07
0,90	0,08	0,90	0,05	0,90	0,04	0,90	0,04
1,00	0,17	1,00	0,00	1,00	0,00	1,00	0,00

**Tabla 3. Hipótesis de incremento de capacidad en carga permanente.**

## 5. CONCLUSIONES

Del análisis de los resultados deducimos que por aplicación del criterio establecido por ACI 440.2R para los casos usuales de estructuras de edificación en los que las cargas permanentes se situarían entre 0.30 y 0.70 veces la carga total, la capacidad máxima del refuerzo no debería superar el 62% de la resistencia del elemento original en el supuesto de que el incremento de la sollicitación que obliga al refuerzo se debiese a incrementos de la sobrecarga, viéndose reducido tal porcentaje al 55% si el incremento de resistencia debido el refuerzo fuese proporcional a la carga permanente y a la sobrecarga del elemento para las que fuese proyectado el elemento original y al 44% si el incremento de resistencia que supone la realización del refuerzo se destinase a incrementar las cargas permanentes.

Asimismo hemos de señalar que la aplicación de criterios semejantes a los de ACI 440.2R con los coeficientes de seguridad de mayoración de acciones del EC-2 serían aún más limitativos según se desprende de la tabla a la que hemos hecho referencia, incluso adoptando un coeficiente reductor de la sobrecarga máxima del 0.80 en la hipótesis accidental que debería ser cubierta por el elemento en su situación si contar con el refuerzo y que antes hemos citado.

## REFERENCIAS

- AMERICAN CONCRETE INSTITUTE (2003). *Guide for the Design and Construction of Externally Bonded FRP Systems for Strengthening Concrete Structures*. ACI 440.2R-02. fib (2001). *Externally Bonded FRP Reinforcement for RC Structures*, Bulletin 14.
- LEEMING, M B; DARBY, J J. *Strengthening of Reinforced Concrete Structures, using externally-bonded FRP composites in structural and civil engineering*. Woodhead Publishing Limited.
- AMERICAN CONCRETE INSTITUTE (1995). *Building code requirements for structural concrete*. ACI 318-95. Detroit, USA.
- EUROCÓDIGO EC-2 (2004). *Proyecto de estructuras de hormigón. Parte 1-1: Reglas generales y reglas para edificación*.



## Refuerzo de puentes con CFRP y estudio de su influencia sobre la redundancia frente a acciones horizontales

**G. Anitori, S. Jurado, J.L. Chambi, J.R. Casas,**

Departament d' Enginyeria de la Construcció, Universitat Politècnica de Catalunya, España.

**M. Ghosn**

Department of Civil Engineering, CUNY (The City University of New York), USA.

### RESUMEN

Se estudia la redundancia frente a cargas laterales de un puente integral (pilas y tablero acoplados) a partir de un enfoque determinista y probabilista. El método prevé la implementación de un modelo FEM de elementos tipo barra incluyendo no linealidad de material en un análisis paso a paso con no linealidad geométrica. Se evalúa la capacidad del sistema en la situación intacta, en un escenario en el cual se considera una línea de apoyos dañada y al final en la situación representada por la mejora de las características resistentes de esas columnas con material a base de fibra de carbono (CFRP).

### 1. INTRODUCCIÓN

El diseño de puentes se ha basado tradicionalmente en garantizar que los miembros que forman una estructura cumplan determinados requisitos de seguridad, poniendo poca atención a lo que es el comportamiento global tras el fallo de un elemento principal.

Ejemplos de colapsos catastróficos debidos al agotamiento de un miembro han hecho de las evaluaciones de robustez y redundancia herramientas cada vez más importantes.

De acuerdo con Ghosn (1998) and Liu et al. (2000), la redundancia se define como la capacidad del sistema para soportar cargas tras el fallo de un miembro principal, y se definen unos estados límites a satisfacer para que una determinada estructura se pueda considerar redundante: el estado límite último y el estado límite de funcionalidad se definen a partir de la estructura intacta, el estado límite de daño (tras definir un escenario de daño) a partir de una configuración lesionada de la estructura.

Por lo tanto se definen los siguientes índices de redundancia deterministas (ver Fig.1):

$$R_u = LF_u / LF_1$$

$$R_f = LF_f / LF_1$$

$$R_d = LF_d / LF_1,$$

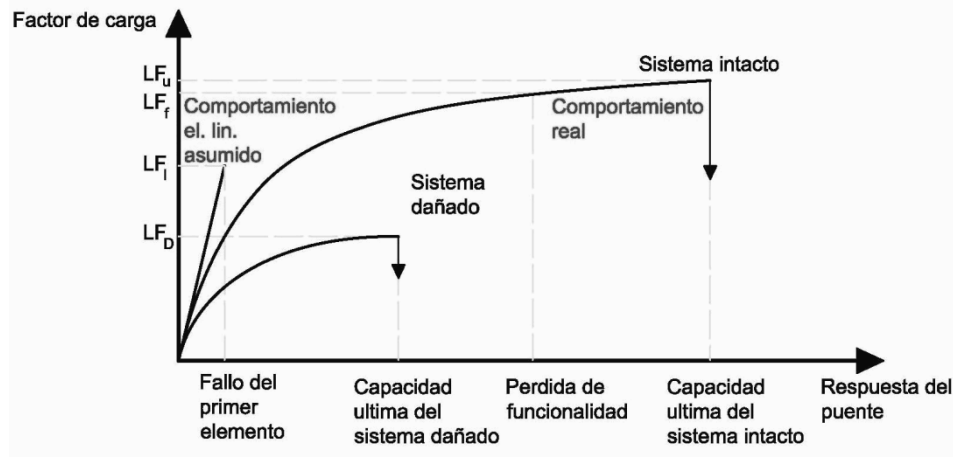
donde

$LF_1$  es la carga que provoca el fallo del primer elemento;

$LF_u$  es la carga que provoca el colapso de la estructura;

$LF_f$  es la carga que provoca la pérdida de funcionalidad en la estructura intacta;

$LF_d$  es la carga que provoca el colapso de la estructura suponiéndola afectada por un determinado escenario de daño.



**Fig. 1. Curva de capacidad de un elemento con los distintos estados límites**

El enfoque determinista ha sido calibrado a partir de resultados de análisis probabilistas. En particular, se definen los siguientes índices de fiabilidad relativos:

$$\Delta\beta_u = \beta_{ult.} - \beta_{miembro}$$

$$\Delta\beta_f = \beta_{func.} - \beta_{miembro}$$

$$\Delta\beta_d = \beta_{dañado} - \beta_{miembro},$$

donde

$\beta_{miembro}$  es el índice de fiabilidad relativo al fallo del primer elemento;

$\beta_{ult.}$  es el índice de fiabilidad relativa al colapso de la estructura

$\beta_{func.}$  es el índice de fiabilidad relativo a la pérdida de funcionalidad de la estructura

$\beta_{damaged}$  es el índice de fiabilidad relativa al colapso de la estructura dañada.

Estos índices miden el margen de seguridad adicional que posee la estructura comparado con el margen de seguridad relativo al fallo del primer elemento principal y por tanto cuantifican la redundancia. El índice de fiabilidad  $\beta$  es una medida objetiva y ampliamente aceptada del nivel de seguridad que cada estructura ha de garantizar y está directamente relacionado con la probabilidad de fallo por  $P_f = \Phi^{-1}(-\beta)$ , donde  $\Phi$  es la función de probabilidad acumulada de una variable normal estandarizada (Melchers 1999)

## 2. REFUERZO DE PILAS CON CFRP

El interés creciente en sistemas CFRP para el refuerzo de pilares de hormigón se debe a factores económicos, tecnológicos y logísticos. De hecho, aunque las fibras y resinas usadas en sistemas CFRP sean caras comparadas con materiales tradicionales reforzados tales como el hormigón y el acero, los costos de trabajo y los equipos para instalar sistemas CFRP son cada vez más económicos y tienen la ventaja de poder ser

usados en áreas con el acceso limitado donde técnicas tradicionales serían difíciles de poner en práctica.

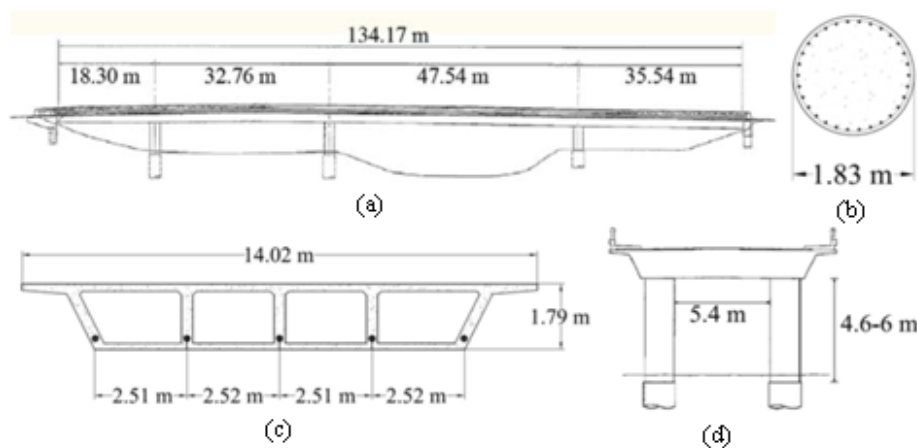
Los polímeros reforzados con fibras de carbono (CFRP) se utilizan, en el caso de pilares de puentes, para conferirles mayor resistencia y ductilidad frente a solicitaciones que provocan flexo-compresión en el miembro. Ejemplos significativos de refuerzo de pilares con CFRP se han llevado a cabo en zonas sísmicas, ya que un confinamiento adecuado incrementa no sólo la capacidad de la estructura, sino también la resistencia frente a carga axial y la robustez y redundancia del conjunto estructural frente a eventos de carga excepcionales tal como se verá en el ejemplo mostrado a continuación.

En los refuerzos pasivos, que son los más habituales, la presión de confinamiento es resultado únicamente de la reacción de la camisa contra la expansión lateral de la sección transversal del pilar al ser comprimida axialmente. La presión de confinamiento, en general, induce un estado tri-axial de tensiones de compresión que aumenta el desempeño global del hormigón (ver Fig.3b) (Chambi 2010, Jurado 2011).

### 3. APLICACIONES

#### 3.1 Descripción del puente

El puente objeto de estudio es un puente en cajón multicelular de cuatro vanos pretensado (Fig.2-a y c)



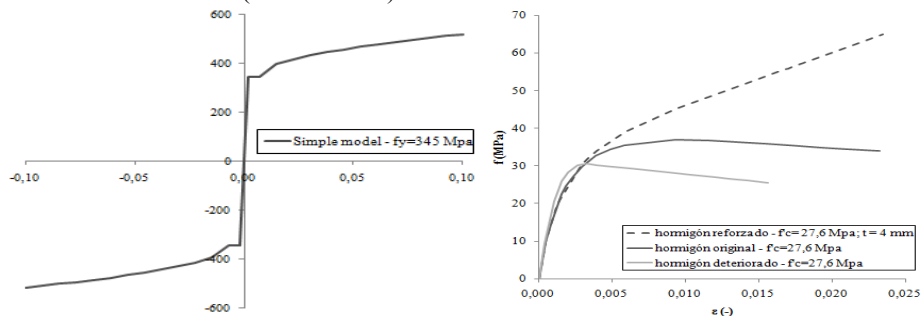
**Fig. 2. Configuración geométrica y características del puente analizado.**

**a) Perfil longitudinal; b) sección de una columna; c) sección transversal del tablero; d) alzado de la pila y zona de apoyo.**

El puente representa una típica solución de diseño en zona sísmica, que prevé el empotramiento de pilas y tablero (puente integral) en lugar de interponer aparatos de apoyo (Fig.2-b y d). Ese aspecto permite que la estructura se comporte como un conjunto monolítico frente a fuerzas laterales y que la disipación de energía sea más eficiente en estados avanzados de carga como los debidos a una acción de tipo sísmico.

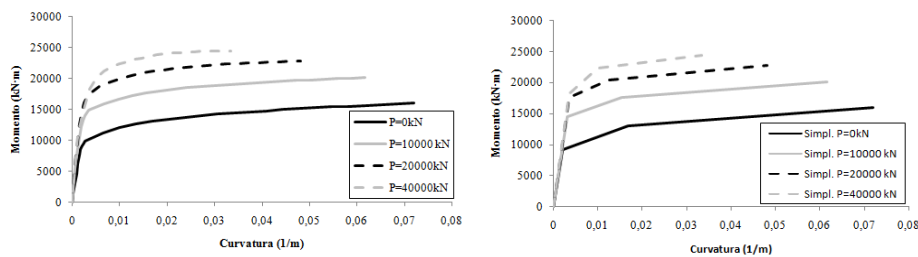
### 3.2 Modelización numérica

Se utiliza un modelo de elementos finitos de tipo barra para implementar un emparrillado espacial en el cual cada elemento represente una determinada respuesta estructural del tablero (flexión longitudinal, flexión transversal, distorsión, torsión). Las pilas se modelizan con un elemento tipo barra empotrado en la base (siendo la cimentación sobre pilotes se desprecia la interacción suelo-estructura) y se utilizan las propiedades no lineales de sus materiales para definir su comportamiento ante cargas crecientes hasta rotura (Anitori 2010).



**Fig. 3. Curvas tensión-deformación de los materiales. a) Modelo de Simple (cit. In SAP2000 2008) utilizado en el acero longitudinal; b) Modelo de Eid R. y Paultre P. (2008) usado en el hormigón confinado.**

Se considera el carácter no lineal de las rigideces flexionales de las pilas teniendo en cuenta la influencia del esfuerzo axial presente en las mismas a partir de modelos tensión-deformación de los materiales adoptados tanto para el hormigón original, como el deteriorado o también reforzado por confinamiento (figura 3b).



**Fig. 4. Diagramas momento-curvatura con diferentes esfuerzos axiales. a) Diagramas momento-curvatura de las pilas. b) Simplificación trilineal adoptada para su implementación en el programa de cálculo no lineal**

El resultado es una serie de diagramas momento-curvatura (Figura 4) que describen el comportamiento a flexión de los elementos y que se implementa como plasticidad concentrada en el modelo mediante el concepto de rótula plástica (Paulay et al. 1992). Para estudiar la respuesta del puente frente a sismo, se utiliza un análisis estático no lineal con control de desplazamiento hasta el agotamiento de la estructura. Se realiza un análisis mediante el método *pushover* con una distribución de fuerzas según el correspondiente modo de vibración (Paulay et al. 1992).



Se tiene en cuenta también la no linealidad geométrica debida al esfuerzo axil.

Se estudia la redundancia estructural en 3 casos:

- Puente original
- Puente deteriorado debido a que la corrosión ha afectado al 50% de la capacidad de la armadura transversal de la pila.
- Puente reforzado con FRP.

En los 3 casos, el escenario de daño para el cálculo de  $R_d$  y  $\Delta\beta_d$  es suponer que ha fallado una pila del puente (Figura 5).

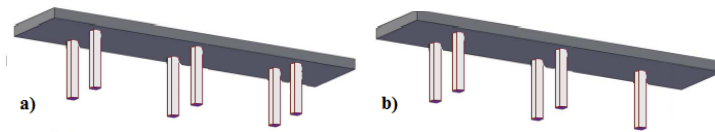


Fig. 5. Escenarios de daño. a) puente intacto. b) puente dañado

### 3.3 Resultados

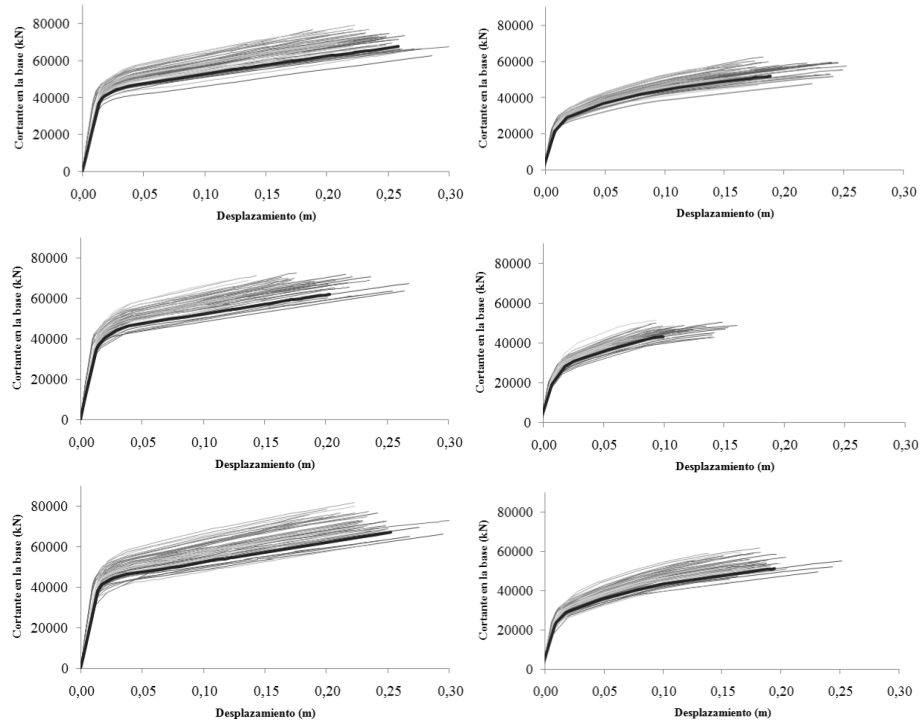


Fig. 6. Curvas de capacidad de la estructura. En línea gruesa, el caso determinista y el resto, el caso probabilista. De arriba abajo. Puente original, puente deteriorado y reforzado. De izquierda a derecha. Puente intacto y puente dañado.

Se presentan las curvas de capacidad del puente tras el análisis no lineal (*push-over*) tanto desde el punto de vista determinista como probabilista (Figura 6). Para el caso determinista se han utilizado los valores nominales de la resistencia de los materiales y para el caso probabilista se han simulado 50 casos teniendo en cuenta la aleatoriedad de

los materiales (hormigón y acero) mediante la técnica del *Latin hypercube* (Florian 1991).

	$R_u \geq 1,2$	$R_f \geq 1,2$	$R_d \geq 0,5$	$\Delta\beta_u \geq 0,5$	$\Delta\beta_u \geq 0,5$	$\Delta\beta_d \geq -2$
Puente original	<b>1,85</b>	<b>1,50</b>	<b>1,42</b>	<b>0,90</b>	<b>0,63</b>	<b>0,47</b>
Puente deteriorado	<b>1,79</b>	<b>1,56</b>	<b>1,24</b>	<b>0,80</b>	<b>0,63</b>	<b>0,25</b>
Puente reforzado	<b>1,83</b>	<b>1,48</b>	<b>1,41</b>	<b>0,92</b>	<b>0,63</b>	<b>0,51</b>

**Tabla 1. Niveles de redundancia de los tres casos de estudio (la línea superior indica los niveles mínimos de redundancia requeridos).**

Los índices de redundancia mínimos se ven cumplidos en todas las situaciones (tabla 1), y en general (a parte por el índice de funcionalidad) se ven incrementados en el caso reforzado. Se destaca además el importante incremento de redundancia del puente en el caso dañado.

#### 4. CONCLUSIONES

La capacidad última del puente, así como su nivel de redundancia en estado límite último y de daño, se ve incrementada con el refuerzo de FRP respecto al puente deteriorado. Los niveles mínimos se ven cumplidos, por lo se concluye que el puente presenta un nivel de redundancia y robustez adecuado. El método determinista resulta una herramienta sencilla y suficientemente precisa para evaluar la redundancia de puentes, y se comprueba la validez de ello a través del método probabilista.

#### AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer el apoyo del Ministerio de Educación a través del proyecto BIA2010-16332 y la ayuda para estancia sabática SAB2009-0164.

#### REFERENCIAS

- ANITORI G. (2010). *Reliability and redundancy of bridge systems under lateral loads*. Tesis de máster ETSECCPB-UPC.
- CHAMBI J. L. (2010). *Caracterización estadística de los modelos de confinamiento del hormigón comprimido mediante materiales*. Tesis de máster ETSECCPB-UPC.
- EID, R. Y PAULTRE, P. (2008). Analytical model for FRP-confined circular reinforced concrete columns. *Journal of composites for construction*, ASCE. 12(5), pp. 541-552.
- FLORIAN A. (1991). An efficient sampling scheme: Updated Latin Hypercube sampling. *Probabilistic Engineering Mechanics*, 7, pp. 123-129.
- GHOSN M., MOSES F. (1998). *Redundancy in highway bridge superstructures*, NCHRP Report 406, Transportation Research Board, Washington DC.
- JURADO S. (2011). *Refuerzo de puentes con FRP para el aumento de la redundancia frente a acciones horizontales*, Tesina de especialidad, ETSECCPB-UPC.
- LIU W. D., GHOSN M., MOSES F., NEUNHOFFER A. (2000). *Redundancy in highway bridge substructures*, NCHRP Rep. 458, Transp. Res. Board, Washington DC.
- MELCHERS, R. E. (1999). *Structural Reliability Analysis and Prediction* (2nd ed.), John Wiley and Sons Ltd, UK.
- PAULAY T., PRIESTLEY M. J. N. (1992). *Seismic design of R.C. and masonry buildings*, Wiley & Sons Ltd., USA.
- SAP2000 manual (2008), Technical note, *stress strain curves*, CSI Berkeley, USA.

## Ensayos a flexión de vigas de hormigón armado reforzadas con laminados de fibras de carbono (CFRP)

L. Gil, J.J. Cruz

Departamento de Resistencia de Materiales y Estructuras en la Ingeniería, CER-LITEM,  
Escuela Técnica Superior de Ingenierías Industrial y Aeronáutica de Terrassa,  
Universidad Politécnica de Cataluña, España.  
[lluis.gil@upc.edu](mailto:lluis.gil@upc.edu) [juan.jose.cruz@upc.edu](mailto:juan.jose.cruz@upc.edu)

### RESUMEN

El refuerzo con laminados de fibra de carbono adheridos externamente a elementos de hormigón armado es una técnica de refuerzo que cada vez cobra más relevancia en las obras civiles. Existe una variedad de tipos de fallas en estos refuerzos, pero en el presente estudio experimental se instrumentaron 9 vigas planas provocando la falla por desprendimiento inducido por fisura intermedia por flexión. Finalmente, se comparan los resultados experimentales con los modelos de la bibliografía existente y con la guía de diseño ACI 440.2 R-08 para el valor del coeficiente empírico de adherencia.

### 1. INTRODUCCIÓN

Uno de los modos de fallo de las vigas isostáticas reforzadas con CFRP es el desprendimiento del laminado desde el centro luz de la viga hacia los extremos. En este caso, la fisura nace en el punto de máximo momento y de máximo desplazamiento por flexión provocando el despegue del laminado de forma frágil. La formulación de Chen y Teng (2001) propone un modelo de resistencia por adherencia basado en unos coeficientes geométricos y empíricos:

$$\sigma_{db} = \alpha \beta_L \beta_p \sqrt{\frac{E_f \sqrt{f'_c}}{n \cdot t_f}} \quad (1)$$

Donde  $\sigma_{db}$  es el valor límite de la tensión de desprendimiento del laminado,  $\alpha$  un parámetro de adherencia y los coeficientes siguientes:

$$\beta_p = \sqrt{\frac{2 - \frac{b_f}{b_c}}{1 + \frac{b_f}{b_c}}} \quad (2) \quad \beta_L = \begin{cases} 1 & L \geq L_e \\ \sin \frac{\pi L}{2L_e} & L < L_e \end{cases} \quad (3) \quad L_e = \sqrt{\frac{E_f t_f n}{\sqrt{f'_c}}} \quad (4)$$

En donde  $E_f$ ,  $t_f$ ,  $b_f$  son respectivamente, el módulo elástico (MPa), espesor (mm) y ancho (mm) del laminado adherido;  $L$  y  $L_e$  son la longitud de adherencia (mm) y la longitud efectiva de adherencia (mm) del laminado;  $f'_c$  y  $b_c$  son respectivamente la resistencia a compresión y el ancho del elemento de hormigón armado; finalmente  $n$  es el número de capas.

Por otro lado, la guía de diseño ACI 440 2R-08 (2008), basándose en el trabajo de Chen y Teng (2001), recomienda emplear un modelo simplificado para determinar el valor límite de la tensión de desprendimiento del laminado. Escrita en deformaciones se tiene:

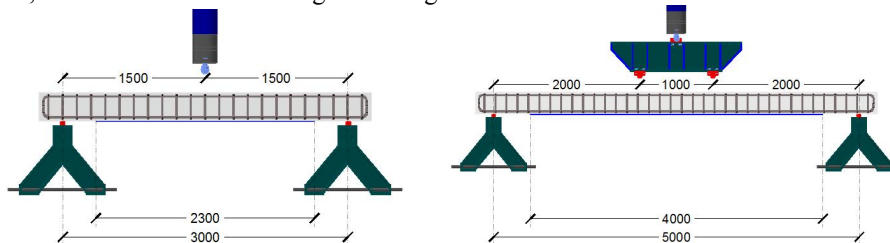
$$\varepsilon_{db} = 0,41 \sqrt{\frac{f'_c}{n \cdot E_f \cdot t_f}} \leq 0,9 \varepsilon_{fu} \quad (5)$$

Donde  $\varepsilon_{db}$  sería el valor límite de la deformación de desprendimiento del laminado y  $\varepsilon_{fu}$  es la deformación última del laminado.

El objetivo de la investigación es obtener el valor del parámetro de adherencia  $\alpha$  relativo a vigas planas y refuerzos parciales (no toda la superficie) a partir de la calibración con el modelo de resistencia por adherencia de Chen y Teng (2001). Asimismo, se desean comparar los resultados experimentales con los resultados de Teng et al. (2003) y con la guía de diseño ACI.

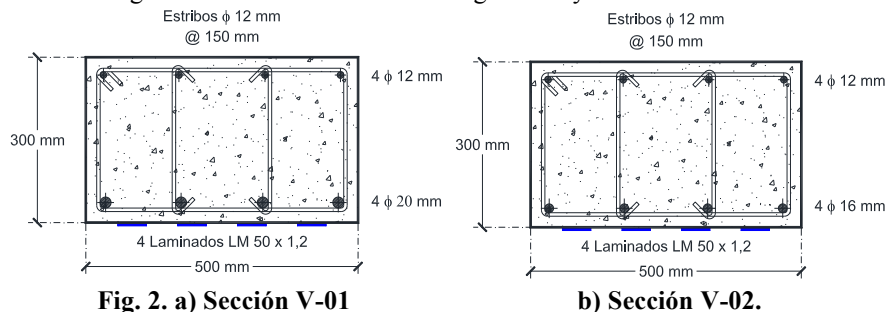
## 2. ENSAYOS DE LABORATORIO

Se realizaron 3 ensayos en vigas de 3,00 mts de luz con refuerzo interior (V-02) de 4  $\phi$  12 mm en la cara superior y 4  $\phi$  16 mm en la cara inferior; 3 ensayos en vigas de 5,00 mts de luz con refuerzo interior (V-02) con la misma armadura que las anteriores y otras 3 vigas de 5,00 mts de luz con refuerzo interior (V-01) de 4  $\phi$  12 mm en la cara superior y 4  $\phi$  20 mm en la cara inferior. Las vigas de 3,00 mts (A01, A02 y A03) con una configuración de tres puntos y las vigas de 5,00 mts (B01, B02, B03, C01, C02 y C03) con una configuración de cuatro puntos, con separación central variable de 1,00 y 1,60 m., como se observa en las siguientes figuras.



**Fig. 1 Configuración de 3 puntos con luz variable de 3,00 y 5,00 m. y configuración de 4 puntos con separación variable de 1,00 y 1,60 m., respectivamente**

El refuerzo interior (acero BS500) para cada caso se muestra en las figuras 2.a) y 2.b). Todas las vigas fueron fabricadas con hormigón H36 y 4 laminados con  $E=158$  GPa.



**Fig. 2. a) Sección V-01**

**b) Sección V-02.**

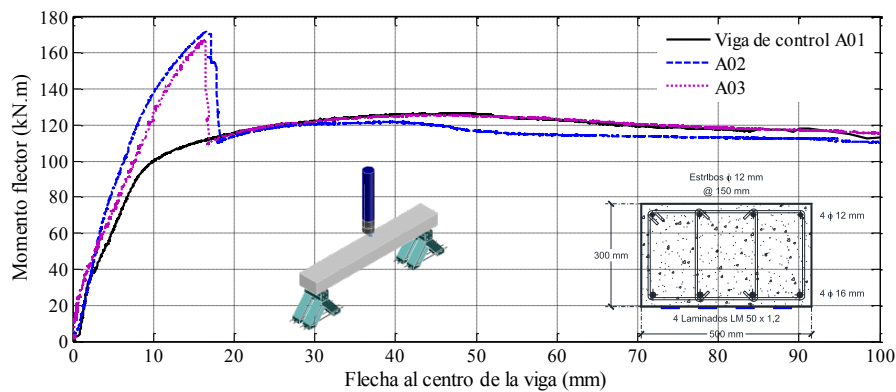
En las siguientes figuras se detalla la configuración de galgas empleada en los ensayos, colocando hasta 40 galgas sobre los laminados.



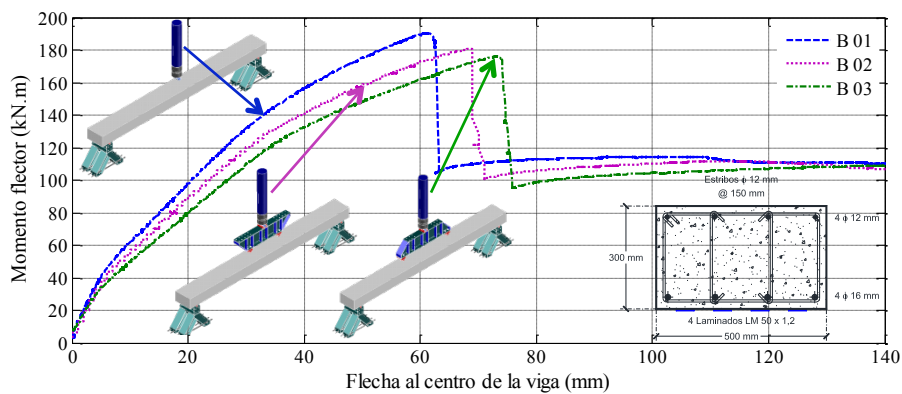
**Fig. 3. Colocación de galgas sobre los laminados.**

### 3. RESULTADOS

Los resultados de los ensayos se muestran en las siguientes gráficas que contienen las curvas momento flector máximo vs flecha máxima al centro de la luz.



**Fig. 4. Vigas A01, A02 y A03.**



**Fig. 5. Vigas B01, B02 y B03.**

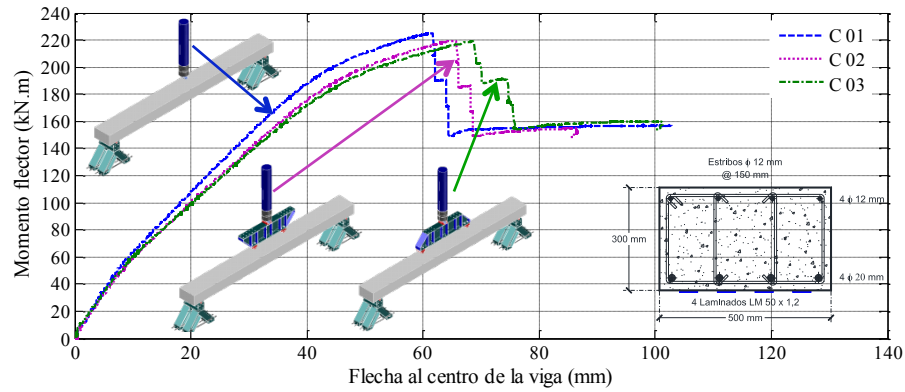


Fig. 6. Vigas C01, C02 y C03.

En las gráficas siguientes se muestra la distribución de deformaciones a través de la longitud del laminado adherido, en particular, las vigas B02, B03 y C02, C03 que mantienen momento constante y cortante nulo en la parte central.

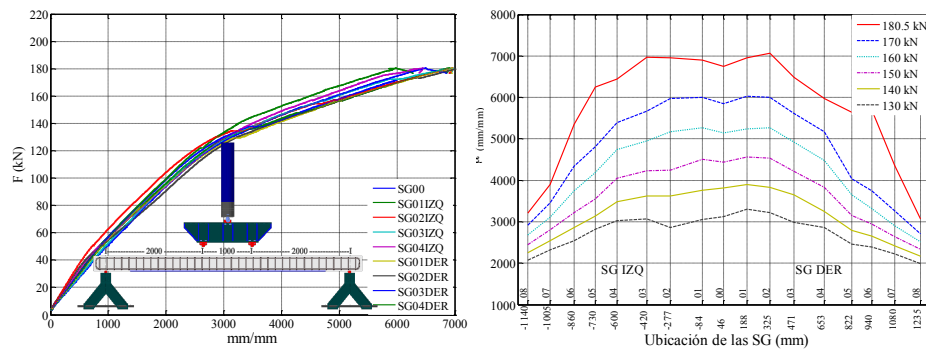


Fig. 7. Viga B02.

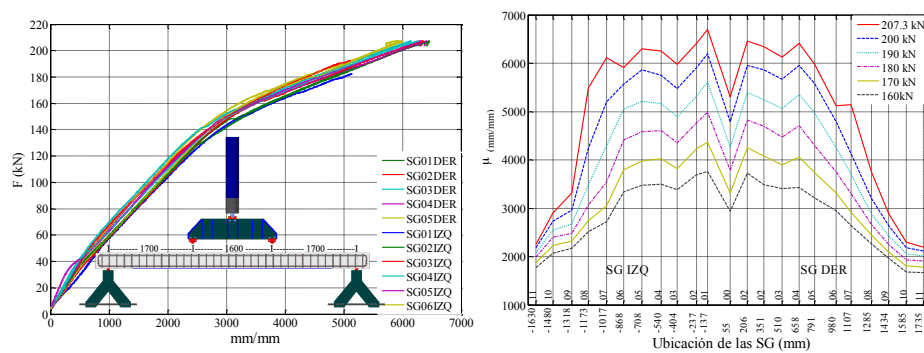


Fig. 8. Viga B03.

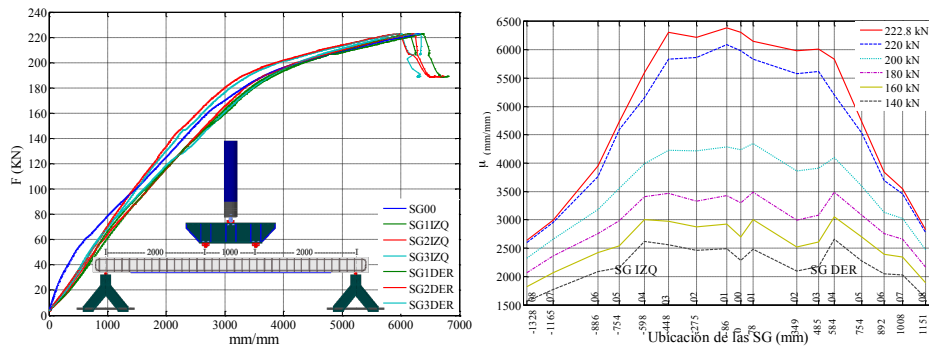


Fig.9. Viga C02.

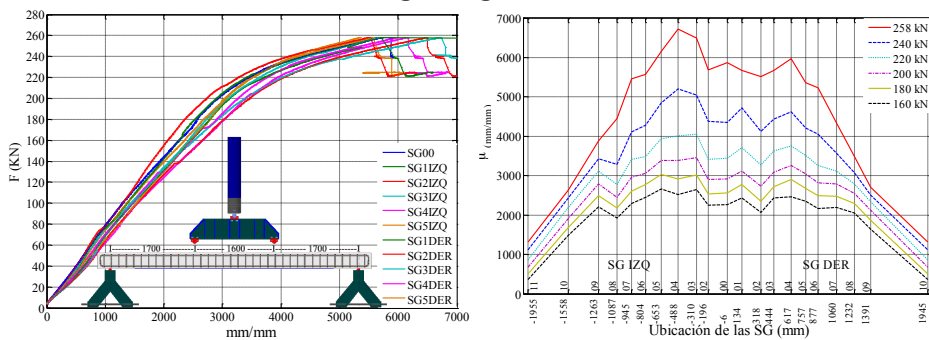


Fig. 10 Viga C03.

En la tabla siguiente se muestran los valores promedios de las deformaciones máximas en el momento de la carga última. A partir de los cuales, usando el modelo de resistencia por adherencia propuesto por Chen y Teng (2001), es posible calibrar el coeficiente  $\alpha$ . Empleando las ecuaciones (1) a (4) obtenemos un valor promedio de  $\alpha=1,04$ .

	B02	B03	C02	C03	media
$\epsilon (\mu)$	6869	6204	6193	5828	6273
$\alpha$	1,142	1,032	1,030	0,969	1,04

Tabla 1. Coeficientes  $\alpha$ 

Es interesante observar que según Chen y Teng (2001)  $\alpha=0,427$  y de acuerdo con Teng et al. (2003) los valores promedio de éste coeficiente varían de  $\alpha=0,358$  hasta  $\alpha=1,1$ . El valor de  $\alpha$  tiene una relación de proporcionalidad directa con el ratio  $bf/bc$ , de manera que cuando el ratio disminuye,  $\alpha$  también disminuye. Si empleamos el modelo del ACI, tiene la desventaja de no considerar la relación entre el ancho del laminado y el ancho del elemento de hormigón armado, puesto que sólo considera la posibilidad de reforzar externamente toda la cara de tensión del elemento de hormigón, así como emplear una longitud de adherencia siempre superior a la longitud efectiva. Si aproximamos el coeficiente de la ACI con los valores obtenidos experimentalmente;  $\beta_L=1,0$ ;  $\beta_p=1,07$  y  $\alpha=1,04$ ; siendo:  $\sqrt{f'_c} \approx 0,407\sqrt{f'_c}$  para  $25MPa \leq f'_c \leq 50MPa$ . Se tiene que el coeficiente empírico de la ACI sería 0,45. Por lo tanto hay una diferencia del 10%. En consecuencia sería aceptable emplear esta formulación aun cuando el refuerzo no cubra toda la superficie solicitada a tracción.

#### 4. CONCLUSIONES

Se ha realizado una campaña experimental sobre 9 vigas planas con refuerzo parcial en la cara inferior para determinar el valor del coeficiente de adherencia  $\alpha$ . El valor del parámetro  $\alpha$  debe ser calibrado para cada relación  $b_f/b_c$ , de acuerdo con el modelo de Chen y Teng (2001). En el presente trabajo se obtienen valores para  $\alpha$  dentro del rango de los obtenidos por Teng et al. (2003) al ensayar vigas y losas.

En el modelo del ACI se considera un coeficiente empírico suponiendo que el refuerzo cubre la totalidad del ancho de la viga. En este estudio hemos visto que esa formulación sigue siendo válida aun cuando el porcentaje de la superficie de adherencia disminuya desde 1 hasta 0,4. Por lo tanto dicha formulación podría ser empleada para diseñar refuerzos que optimicen la superficie de adherencia.

#### AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer el soporte del proyecto BIA2005-06952 del Ministerio de Ciencia y Tecnología, así como a los Dr. Ing. Diego Cobo y Dra. Ing. Eva Oller de TEC-CUATRO. El autor 2 desea agradecer la beca PROMEP UACHIS 160 y a la Facultad de Ingeniería de la UNACH por su apoyo para el desarrollo de la tesis doctoral dentro de la cual se enmarcan el presente trabajo.

#### REFERENCIAS

- ACI COMMITTEE 440. (2008) *Guide for the Design and Construction of Externally Bonded FRP Systems for Strengthening Concrete Structures*. American Concrete Institute.
- CHEN J.F., TENG J.G. (2001) Anchorage strength models for FRP and steel plates bonded to concrete. *J. Struct. Eng. ASCE*, 127(1); pp. 784-791.
- FIB TASK GROUP 9.3 FRP REINFORCEMENT FOR CONCRETE STRUCTURES (2001). *Externally bounded FRP reinforcement for RC structures*. Technical report on the design and use of externally bounded fibre reinforced polymer reinforcement (FRP EBR) for reinforced concrete structures. *fib* Task Group 9.3.
- GIL L., CRUZ J.J., PÉREZ M.A. (2009) A Pull-Shear Test for Debonding of FRP-Laminates for Concrete Structures. *Key Engineering Materials*, Vol. 399 , pp.141-151.
- LU X. Z., TENG J. G., YE L. P. Y JIANG J. J. (2007). Intermediate Crack Debonding in FRP-Strengthened RC Beams: FE Analysis and Strength Model. *Journal of Composites for Construction, ASCE*, Vol 11(2), pp.161-174.
- SMITH S.T., TENG J.G. (2002). FRP-strengthened RC structures. I: review of debonding strength models. *Eng Struct*, 24(4), pp. 385 – 395.
- SMITH S.T., TENG J.G. (2002) FRP-strengthened RC structures. II: assessment of debonding strength models. *en Eng Struct*; 24(4); pp 397 –417.
- TENG J.G.,SMITH S.T., YAO J., CHEN J.F. (2003). Intermediate crack-induced debonding in RC beams and slabs. *Construction and Building Materials*,17, pp. 447-462.



## Ecuaciones de diseño a cortante para vigas de hormigón armado reforzadas externamente con láminas de FRP

A. Alzate, A. Arteaga, A. de Diego, D. Cisneros,

Departamento de Construcción, IETcc-CSIC, Madrid, España.

R. Perera

Departamento de Mecánica Estructural y Construcciones Industriales, ETSII, UPM, Madrid, España.

### RESUMEN

Aunque experimentalmente se ha probado y está bien establecido que el refuerzo externo con láminas de polímeros armados con fibra (FRP) es un sistema eficiente para incrementar la resistencia última a esfuerzo cortante de elementos de hormigón armado (HA), los modelos teóricos de cálculo propuestos hasta la fecha resultan ser algo variados y controvertidos. Con el objeto de profundizar en el entendimiento de los mecanismos actuantes en dicho tipo de refuerzo, se presentan los resultados de un programa de ensayos realizado sobre 16 vigas de HA reforzadas externamente a cortante con láminas de FRP. Los resultados de los ensayos son comparados con los teóricos obtenidos según distintas guías de diseño y se propone un modelo de cálculo el cual es calibrado a través de una base de datos obtenida de la literatura.

### 1. INTRODUCCIÓN

Multitud de aplicaciones en todo el mundo, han probado que el refuerzo con polímeros armados con fibra (FRP) es una técnica eficaz para incrementar la capacidad última frente al esfuerzo cortante, pero también han puesto de manifiesto la necesidad de seguir investigando para avanzar en el conocimiento experimental y teórico de dicho refuerzo para llegar a establecer procedimientos de diseño adecuados que aprovechen y optimicen las excelentes propiedades del material. Los modelos para la determinación de la capacidad resistente a esfuerzo cortante del hormigón armado (HA) son complejos. Cuando además se añade un refuerzo externo de FRP los modelos son aun más complejos, evidentemente. Las guías y recomendaciones existentes proponen calcular la capacidad resistente añadiéndole a la contribución del hormigón y de la armadura pasiva, la dada por el refuerzo externo de FRP, así:

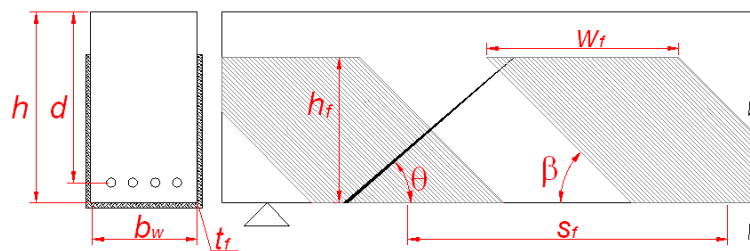
$$V = V_c + V_s + V_f \quad (1)$$

La contribución del hormigón  $V_c$  y de los cercos de acero  $V_s$  se calculan según las normativas de HA con lo que la principal diferencia entre los modelos disponibles radica en la evaluación de la contribución del FRP ( $V_f$ ). Para el cálculo del cortante aportado por el FRP, existen diversos acercamientos de los cuales algunas expresiones propuestas son empíricas mientras que otras son más de carácter teórico tratando de adaptar los modelos de biela y tirante utilizados para el HA. Recientemente Murphy et

al. (2010), mostró que los modelos basados en el acercamiento de la analogía de la celosía (Ec. 2) presentaban mejores predicciones para el cortante aportado por el FRP debido a la calibración de las deformaciones efectivas con ensayos experimentales.

$$V_f = \frac{t_f w_f f_{fe} h_f}{s_f} (\cot \theta + \cot \beta) \sin \beta \quad (2)$$

Siendo  $f_{fe}$  la tensión efectiva en el FRP. Los demás parámetros son definidos en la figura 1.



**Fig. 1. Notación para los parámetros utilizados.**

Con base en lo anterior se presentan los resultados de un programa experimental de ensayos a cortante sobre vigas de HA reforzadas externamente con FRP y se comparan con cinco de los modelos más usados en el medio: Fib (2001), Chen y Teng (2003), CNR (2004), ACI (2008) y Mofidi y Chaallal (2011).

## 2. PROGRAMA EXPERIMENTAL

Serie	Cantidad de refuerzo [g/m <sup>2</sup> ]	Esquema	Dirección de la Fibra [°]	Espaciamiento [mm]	Nº de Vigas
1	0	-	-	-	1
2	530	U	90	0	2
3	530	U	90	200	2
4	530	U	45	200	1
5	530	W	90	200	1
6	300	U	90	0	2
7	300	U	90	200	3
8	300	U	45	200	2
9	300	W	90	200	2

\* Espaciamiento entre bordes contiguos

**Tabla 1. Programa de ensayos.**

El programa comprende el ensayo de 16 vigas de HA dimensionadas de tal forma que aun después de reforzadas la rotura se produzca por cortante. La tabla 1 presenta en detalle cada una de las series y esquema de refuerzo externo de cada una de las vigas y con base en esto, se establece una nomenclatura que identifica cada ensayo. La primera letra identifica el esquema de refuerzo: U cuando las caras laterales y la cara inferior son envueltas con FRP y W cuando se envuelve completamente la sección. Los dos dígitos siguientes indican el ángulo de inclinación de la fibra con respecto al eje

longitudinal del elemento. La letra siguiente indica si el refuerzo es continuo (C) o espaciado (S) 200 mm entre bordes adyacentes. El número siguiente especifica el peso de la fibra por metro cuadrado (3 para 300 g/m<sup>2</sup> y 5 para 530 g/m<sup>2</sup>). Puesto que 2 o 3 ensayos son realizados por cada esquema de refuerzo, cada ensayo es identificado por una letra diferente. La viga sin refuerzo externo de FRP es designada como “Control”.

Todos los especímenes tienen las mismas dimensiones de 4500 mm de longitud, 250 mm de ancho y 420 mm de alto. Todo el refuerzo de acero está conformado por barras B500S. La armadura longitudinal inferior está compuesta por 6φ20 mm dispuestas en 2 capas con 4 barras en la primera capa y dos en la segunda, la armadura longitudinal superior por 2φ10 mm y la armadura transversal por cercos φ8 mm dispuestos cada 380 mm. El refuerzo externo de FRP consiste en láminas de 300 mm de ancho y el espesor especificado en la tabla 2, conformadas directamente sobre el elemento mediante la técnica de imprimación y moldeo con tejido unidireccional de fibra de carbono y resina epoxi.

	Espesor (mm)	R. Tracción (MPa)	M. Young (MPa)	Def. máx. (%)
MBrace CF 130	0.176	3800	240000	1.55
SikaWrap-530C	0.293	4000	240000	1.5
MBrace RESIN 55	-	17*	2800**	-
Sikadur-300	-	45	3500	-

\*Ensayo de Pull-out (UNE-EN 12188), \*\* Modulo de Young a compresión.

**Tabla 2. Propiedades de fibra y resina.**

La instrumentación de las vigas se hace a través de bandas extensométricas colocadas en los cercos y en las láminas de FRP a lo largo de la luz de cortante. La flecha se mide con transductores de desplazamiento. Con el fin de aprovechar mejor la longitud de la viga se realizaron dos ensayos a rotura por viga, así:

**I. Vano largo:** el primer ensayo se realiza sobre el total de la luz de 4300 mm, en la cual se coloca una sola carga a una distancia del apoyo igual a tres veces el canto.

**II. Vano corto:** en el segundo ensayo, se limita la luz moviendo el apoyo al punto donde estaba situada la carga en el primer ensayo y se aplica la carga en el lado opuesto a una distancia del apoyo tres veces el canto.

### 3. RESULTADOS

En la tabla 3, se resumen la resistencia a compresión del hormigón, la resistencia a cortante para cada viga, la resistencia media según el tipo de refuerzo y su relación con la viga de Control.

Viga	f <sub>cm</sub> (MPa)	Cortante de fallo (kN)		Promedio (kN)	Prom/Control
		Vano largo	Vano corto		
Control	36.95	148.99	158.24	153.62	1.00
U90S5-a	36.95	246.73	218.14	231.60	1.51
U90S5-b	28.01	235.92	225.62		
U90C5-a	24.47	217.04	194.49	219.18	1.43
U90C5-b	22.64	243.27	221.93		
U45S5	30.67	206.22	221.40	213.81	1.39

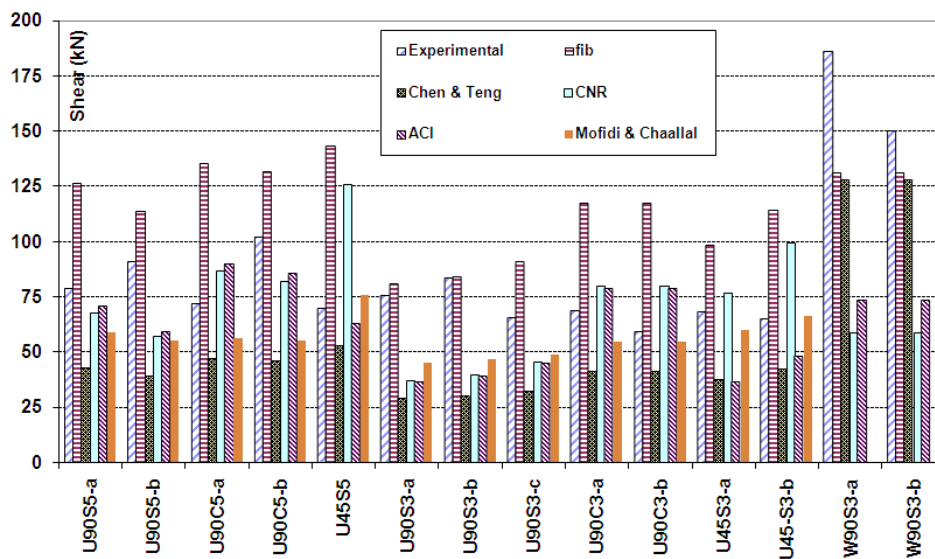
W90S5	24.47	276.21	374.28	325.25	2.12
U90S3-a	20.50	207.43	195.64	206.94	1.35
U90S3-b	22.58	203.61	223.86		
U90S3-c	28.01	231.82	179.25		
U90C3-a	30.20	208.84	215.43	202.20	1.32
U90C3-b	30.20	201.77	203.95		
U45S3-a	20.50	189.61	198.80	201.77	1.31
U45S3-b	30.67	211.03	207.64		
W90S3-a	22.64	284.34	276.62	294.10	1.91
W90S3-b	22.58	311.42	321.35		
Promedio		226.52	227.29		

**Tabla 3. Resistencia máxima a cortante.**

Un análisis más detallado con respecto al modo de fallo, curvas carga-desplazamiento, deformaciones en los cercos y en el FRP y la interacción entre dichos materiales, puede ser encontrada en Alzate et al. (2011).

#### 4. COMPARACIÓN CON MODELOS TEÓRICOS

En la figura 2 y en la tabla 4 se presentan el aporte a cortante del FRP deducidos de los ensayos experimentales y los valores teóricos dados por los modelos antes mencionados.



**Fig. 2. Comparación entre cortante experimental y modelos teóricos.**

Para la comparación de los resultados, debido a la diferencia en la calidad del hormigón, se hace una homogenización de los mismos asumiendo que hay una viga de control para cada caso, cuya resistencia es obtenida multiplicando el valor de cortante experimental de la viga de control por la relación entre la resistencia del hormigón de la viga a

homogenizar  $f_{cm,x}$  y la viga de control  $f_{cm,p}$ , elevados a la potencia de 1/3 i.e.  $[(f_{cm,x})^{1/3}/(f_{cm,p})^{1/3}]$ .

## 5. PROPUESTA DE CÁLCULO

Con base en el análisis de los modelos y para el caso del refuerzo en U, consideramos que el modelo propuesto por Mofidi y Chaallal (2011), muestra un avance importante en la interacción entre el refuerzo interno y externo, y además, recoge las características mejor definidas de los demás modelos como lo son la altura efectiva ( $h_f$ ) en el modelo del CNR y la influencia del ancho de la lámina a través del factor  $\beta_w$  en el modelo de Chen y Teng (2003). Sin embargo, las predicciones dadas por dicho modelo no presentan una mejora sustancial con respecto a las otras (figura 2). Con base en lo anterior y a través de la base de datos DABASUM (2011), redefinimos el factor  $\beta_c$  (Ec. 5). Este factor fue definido por Mofidi y Chaallal (2011) en términos de un ancho efectivo ( $w_{fe}$ ) para el FRP, el cual se veía afectado por el patrón de fisuración que a su vez dependía de la cantidad de refuerzo. Definimos  $\beta_c$  en términos de la deformación efectiva que también se ve afectada por la cantidad de refuerzo. También se propone el coeficiente de ajuste de 1.47 presentado en la Ec. 4, obtenido por regresión de la base de datos antes citada. Luego el modelo modificado (expresado en el formato del *fib*), esta dado por:

$$V_f = \rho_f E_f \varepsilon_{fe} h_f b_w (\cot \theta + \cot \beta) \sin \beta \quad (3)$$

Con,

$$\varepsilon_{fe} = 1.47 \beta_c \beta_w \frac{l_b \tau}{E_f t_f}, \quad \tau_f = 0.53 \sqrt{f_{ck}} \quad y \quad l_b = \min \left( h_f / \sin \beta ; \sqrt{\frac{E_f t_f}{\sqrt{f_{ck}}}} \right) \quad (4)$$

Siendo,

$$\beta_w = \sqrt{\frac{2 - w_f / (s_f \sin \beta)}{1 + w_f / (s_f \sin \beta)}} \quad y \quad \beta_c = \begin{cases} 1, & \rho_s E_s + \rho_f E_f \leq 0.58 \\ \frac{0.8}{(\rho_s E_s + \rho_f E_f)^{0.41}}, & \rho_s E_s + \rho_f E_f > 0.58 \end{cases} \quad (5)$$

Donde,  $\rho_f$ ,  $\rho_s$ ,  $E_f$  y  $E_s$  son las cuantías y módulos de elasticidad del FRP y acero transversal, respectivamente. En la Tabla 4 se comparan los valores experimentales con los teóricos y el modelo propuesto, donde los valores están dados en kN.

Viga	V. Exp. (l + c)/2	fib		Chen & Teng		CNR		ACI		Mofidi & Chaallal		Alzate et al.	
		V.	$V_{exp}/V_{teo}$	V. Teo.	$V_{exp}/V_{teo}$	V. Teo.	$V_{exp}/V_{teo}$	V. Teo.	$V_{exp}/V_{teo}$	V. Teo.	$V_{exp}/V_{teo}$	V. Teo.	$V_{exp}/V_{teo}$
U90S5-a	78.82	126.21	0.62	42.82	1.84	67.46	1.17	70.97	1.11	58.94	1.34	86.07	0.92
U90S5-b	90.70	113.81	0.80	39.09	2.32	56.84	1.60	59.01	1.54	55.00	1.65	78.48	1.16
U90C5-a	71.87	135.49	0.53	47.01	1.53	86.47	0.83	89.87	0.80	56.42	1.27	83.68	0.86
U90C5-b	102.13	131.61	0.78	45.73	2.23	81.79	1.25	85.34	1.20	55.34	1.85	81.25	1.26
U45S5	69.45	142.95	0.49	52.77	1.32	125.58	0.55	62.69	1.11	75.96	0.91	98.98	0.70
U90S3-a	75.31	80.95	0.93	28.93	2.60	36.72	2.05	36.57	2.06	45.39	1.66	54.07	1.39
U90S3-b	83.38	83.92	0.99	29.88	2.79	39.42	2.12	39.00	2.14	46.50	1.79	56.20	1.48
U90S3-c	65.47	90.95	0.72	32.02	2.04	45.55	1.44	45.02	1.45	49.07	1.33	60.82	1.08
U90C3-a	68.51	117.12	0.58	41.30	1.66	79.58	0.86	78.90	0.87	54.71	1.25	78.65	0.87
U90C3-b	59.24	117.12	0.51	41.30	1.43	79.58	0.74	78.90	0.75	54.71	1.08	78.65	0.75
U45S3-a	67.98	98.28	0.69	37.58	1.81	76.35	0.89	36.57	1.86	59.95	1.13	66.11	1.03
U45S3-b	64.97	114.23	0.57	42.38	1.53	99.47	0.65	47.83	1.36	66.30	0.98	76.71	0.85
Promedio	74.82	112.72	0.68	40.07	1.93	72.90	1.18	60.89	1.35	56.52	1.35	74.97	1.03
C. de V.			0.24		0.25		0.45		0.35		0.23		0.24

Tabla 4. Cortante experimental y teórico.

Para el caso donde se envuelve completamente la sección, los autores consideran que

cualquiera de los modelos dados por el Fib (2001) o Chen y Teng (2003) predican adecuadamente la capacidad a cortante del FRP.

## 6. CONCLUSIONES

- La dispersión de los resultados experimentales de aportación a cortante por el FRP es muy amplia.
- Los modelos existentes no presentan una precisión adecuada.
- La modificación aquí propuesta al modelo de Mofidi y Chaallal (2011) calibrada con la base de datos DABASUM (2011), mejora sensiblemente la precisión obtenida para las previsiones de aportaciones obtenidas experimentalmente en este trabajo.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Ministerio de Ciencia e Innovación por la financiación de los proyectos de investigación BIA2010-20234-C03-03 y BIA2007-67790-C02. De igual forma al Ministerio de Ciencia e Innovación y el Consejo Superior de Investigaciones Científicas por la financiación de las becas FPI otorgada a Albert Alzate de referencia BES2006-12211 y JAE-Predoc otorgada a Daniel Cisneros de referencia JAEPre09-01914, respectivamente. Finalmente, agradecer a SIKA y BASF el suministro del material de refuerzo y, en particular, a Neus Borrell por el interés y soporte técnico proporcionado.

## REFERENCIAS

- ACI 440.2R-08. (2008). *Guide for the design, and construction of externally bonded FRP systems for strengthening of concrete structures*, ACI Committee 440, pp. 32-34.
- ALZATE, A.; ARTEAGA, A.; DE DIEGO, A.; CISNEROS, D Y PERERA, R. (2011). Experimental study on reinforced concrete beams externally shear strengthened with CFRP sheets. *Construction and Building Materials*. Artículo en Revisión. 11 pp.
- CEB-FIP (1993). *Model Code 1990* (Traducción española), GEHO, Madrid.
- CHEN, J. Y TENG, J. (2003). Shear capacity of FRP-strengthened RC beams: FRP debonding. *Construction Building Materials*. Vol. 17, No 1, pp. 27-41.
- CONSIGLIO NAZIONALE DELLE RICERCHE, CNR. (2004). *Istruzioni per la Progettazione, l'Esecuzione ed il Controllo di Interventi di Consolidamento Statico mediante l'utilizzo di Compositi Fibrorinforzati*. Roma, 164 pp.
- DABASUM (2011). <http://dabasum.civil.uminho.pt/>
- FEDERATION INTERNATIONALE DU BÉTON, FIB. (2001). *Externally bonded FRP reinforcement for RC structures*, Bulletin 14, Lausanne, Switzerland, pp 59-68
- MURPHY, M.; BELARBI, A. Y KUCHMA, D. (2010). Shear design equations for concrete girders strengthened with FRP. *The international conference on FRP composites in civil engineering (CICE)*. Beijing, China, Vol. 2, pp. 767-771.
- MOFIDI, A. Y CHAALLAL, O. (2011) Shear Strengthening of RC Beams with EB FRP - Influencing Factors and Conceptual Debonding Model. *Journal of Composites for Construction*. Vol. 15, No 1, pp. 62-74.

## **Refurbishing of a Reinforced Concrete Building ETE Beam with CFRP Materials: a case study**

**S. Primi, C. Paulotto, M. Areiza Hurtado,**

Division of Technology and Innovation, ACCIONA Infraestructuras S.A., Madrid, Spain.

**J.D. García-Espinel**

Division of Innovation, Acciona S.A., Madrid, Spain.

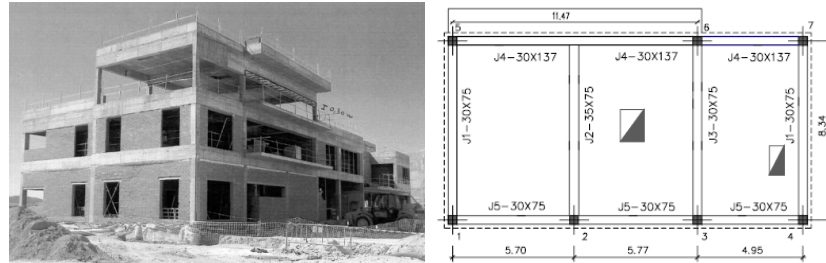
### **ABSTRACT**

This paper presents a general description, with a series of design considerations, of the application of Fibre Reinforced Polymer (FRP) laminates to strengthen an existing reinforced concrete beam. The beam belongs to a three-story reinforced concrete frame building used as control tower in a motor-bike race circuit in the Spanish region of Aragon. Due to a design mistake, not detected and corrected during the construction phase, the beam resulted with a depth exceeding the correct value by 0.30 m. To solve the problem, it was decided to cut the bottom part of the beam off. This implied removing the flexural steel reinforcement placed at the bottom of the beam and making ineffective the closed stirrups which constituted the beam transversal reinforcement by opening them. To replace the removed reinforcement two solutions were examined, that is, jacketing the bottom and the sides of the beam with steel or FRP plates. The last solution was adopted due to construction and time constraints.

### **1. INTRODUCTION**

Due to a design mistake not detected and corrected during the construction phase, one of the beams of a reinforced concrete building, located in the Spanish region of Aragon, resulted with a depth exceeding the correct value by approximately 0.30 m (see Fig. 1). This beam, whose depth was equal to 1.70 m, has a span of 11.47 m and is located along one of the edges of the roof of the building as shown in Figs. 1 and 2 (beam J4). Since the beam runs over the entire length of one of the large windows of the building, its extra depth determined a reduction of the below window height to an unacceptable value from the architectural point of view.

As a result, it was decided to cut a 0.35 m thick slice off from the bottom of the beam for its whole length to re-establish the correct height of the affected window (see Fig. 3a). Reshaping the beam implied removing its bottom flexural steel reinforcement and cut the bottom part of the closed stirrups which constituted the beam transverse reinforcement (see Fig. 3b). As a result, it was necessary to face the problem of providing the flexural and shear reinforcement to the reshaped beam to attain the requested strength.

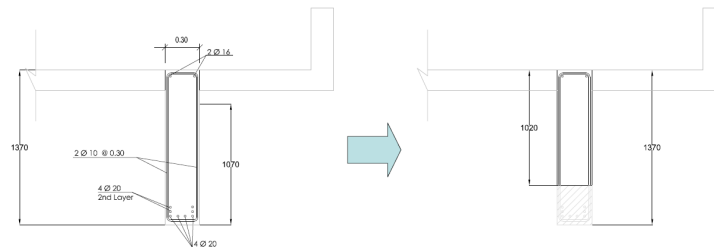


**Fig. 1. Lay-out of the building. The strengthened beam is indicated by an arrow.**

Two solutions were examined:

First, it was considered the possibility of applying steel plates to the bottom and both the sides of the beam. This solution presented several shortcomings large part of them stemming from the weight of the steel plates. In fact, differently from the current strengthening procedures, in the present case, the bending and shear strength capacity of the beam were initially reduced close to zero and for this reason during this phase it had been necessary to support the beam by using provisional props (see Fig. 4a). As a result, the working space under the beam was very limited making the handling of the steel plates difficult.

For this reason the use of FRP materials to strengthen the reshaped beam was considered a valid alternative to the steel plates. In fact, the FRP materials are lighter and characterized by a greater specific tensile strength, e.g., the ratio between the tensile strength and the density of materials, than steel and then easier to handle. Moreover, the reduced weight of FRP materials allowed to reduce the risk of accidents for the workers involved in the strengthening operation.

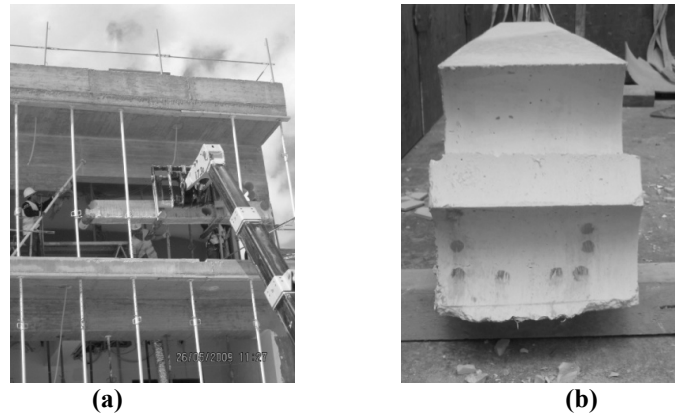


**Fig. 2. Beam section reduction.**

## 2. DESCRIPTION OF THE WORK

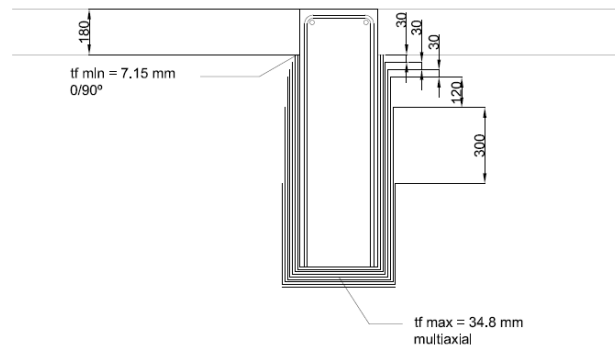
The use of the term strengthening to define the application illustrated in this paper is not properly correct if the term is intended in the way it is defined in most recommendations issued around the world (ACI 440.2R-08 U.S.A., ISIS 2001 Canada and FIB 2001 Switzerland). In fact, none of these documents recommends the use of FRP plates as main reinforcement for the reinforced concrete member to be strengthened, but only as secondary reinforcement to be used to close the gap between the original strength capacity of the member and the requested strength. On the contrary, in the case here presented, the FRP plates represent the main reinforcement of the concrete beam.





**Fig. 4. (a) Beam cutting operation; (b) slice of the beam showing the removed steel reinforcement.**

The employed FRP plates are made of carbon fiber and epoxy resin. Carbon fiber was used for its high longitudinal elastic modulus and its resistance to chemical attacks while the epoxy resin was selected for its good adhesive properties. Since in the present the FRP plates represent the main reinforcement of the concrete beam, their thicknesses are much greater than those of the carbon-fiber epoxy plates currently used to strengthen reinforced concrete members. As a result, the wet lay-up process was an obliged choice to manufacture the FRP plates, since the pre-cured carbon-epoxy plates currently available in the market do not have the necessary thickness. Furthermore, since FRP thicknesses greatly surpassed those esteemed maximum for manual fiber impregnation, more efficient fiber impregnating systems were sought. This difficulty was saved by means of vacuum bags.

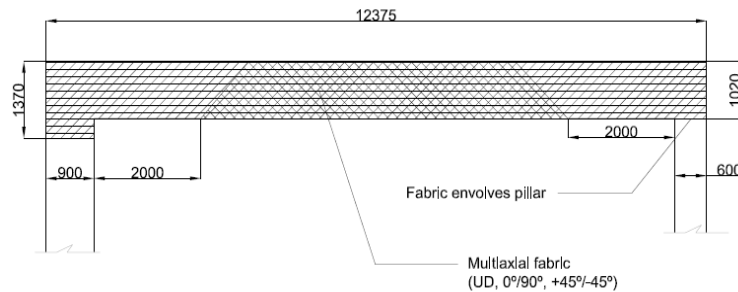


**Fig. 5. Cross-section reinforcement.**

The reinforcement dimensioning was engaged starting from a micromechanical level, and working its way up to a whole structural level. Thus, composite material properties were derived from basic theoretical combination of fiber and resin mechanical properties. Once theoretical properties were determined, adhesiveness of the FRP plates was calculated and maximum working strains were obtained. Finally, as a result of these considerations, flexural and shear reinforcement was dimensioned, ascertaining that

ultimate moment and shear of reinforced sections were greater than design efforts (fig 4).

The strengthening process started positioning the provisional props under the beam and its relative floor tributary area. After all the props were positioned, the operation for cutting the beam extra-depth off began. The 0.35 m thick slice of beam was cut off in four pieces each one having a length of approximately 2.5 m. The cutting operation, carried out by using a diamond disk saw, started from the beam ends and moved towards the beam mid-span. Before cutting each one of the four slices off, the props under the slice were removed, and once the cut of the slice was completed the props were repositioned before moving to the next slice. It took one day and a half to complete the cutting operation.



**Fig. 6. Reinforced beam side view.**

Once the cutting operation was completed, the cut surface was grinded and blown by using compressed air. The carbon fiber sheets were then impregnated and applied to the bottom and both sides of the beam (see Fig. 7). The application of the carbon fiber sheets followed the same scheme adopted for the cutting operation moving from the beam supports to mid-span. Unidirectional sheets were employed at the bottom of the beam while multi-axial sheets were used at the beam sides. After the sheets were positioned, they were consolidated by using vacuum bag. The laminate manufacturing took one week. Once the props were removed a layer of gypsum was applied on top of the laminates as fire protection.



**Fig. 7. Application of the carbon fiber sheets.**

### 3. CFRP SPECIMEN TESTS

In order to validate theoretical mechanical properties of FRP plates, a series of 250 mm long specimens were fabricated, following the same procedures and in identical conditions, and later tested for tensile resistance, geometrical accuracy, elastic modulus and shear modulus.

The results, as can be seen below, show that values of mechanical properties used in calculations are sufficiently secure, since expected elastic and shear modulus are reasonably within range and composite stress in ultimate state situations is significantly below specimen breakage stress.

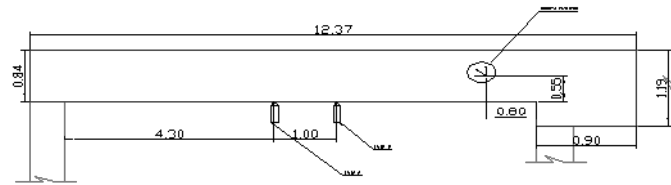
		width (mm)	height (mm)	weight (g)	$V_f$	$f_{u,f}$ (kN)	$E_x$ (Gpa)	$g$	$s_u$ (Mpa)	$s_{u,f}$ (Mpa)
Zoltek UD 900 g/m <sup>2</sup>	Specimen 1	24.950	1.810	16.140	0.550	45.312	123.880	0.310	1003.377	1825.795
	Specimen 2	24.950	2.020	16.980	0.492	42.011	110.780	0.402	833.568	1692.785
	Specimen 3	24.950	2.400	17.950	0.414	39.423	90.070	0.248	658.367	1588.505
	MEAN	24.950	2.077	17.023	0.485	42.249	108.243	0.32	831.771	1702.362
	ST.DEV	0.000	0.270	0.884	0.064	3.068	15.739	0.059	171.611	123.619
		width (mm)	height (mm)	weight (g)	$V_f$	$f_{u,f}$ (kN)	$E_x$ (Gpa)	$g$	$s_u$ (Mpa)	$s_{u,f}$ (Mpa)
Zoltek 0/90 980 g/m <sup>2</sup>	Specimen 1	25.200	1.990	18.460	0.544	17.689	43.390	0.395	352.736	1296.238
	Specimen 2	25.200	2.130	18.840	0.508	21.103	42.080	0.271	393.155	1546.414
	Specimen 3	25.200	2.130	18.590	0.508	19.758	37.450	0.099	368.097	1447.853
	MEAN	25.200	2.083	18.630	0.520	19.517	40.973	0.255	371.330	1430.169
	ST.DEV	0.000	0.099	0.226	0.025	2.144	2.540	0.140	24.164	157.143
		width (mm)	height (mm)	weight (g)	$V_f$	$f_{u,f}$ (kN)	$G_{xy}$ (Gpa)	$g$	$t_u$ (Mpa)	$s_{u,f}$ (Mpa)
Zoltek +45/-45 600 g/m <sup>2</sup>	Specimen 1	25.080	1.830	14.530	0.362	3.983	2.445	0.770	43.391	677.885
	Specimen 2	25.080	1.750	13.860	0.379	4.369	2.565	1.052	49.772	743.580
	Specimen 3	25.080	1.990	14.430	0.333	4.490	2.355	0.823	44.982	764.174
	MEAN	25.080	1.857	14.273	0.358	4.281	2.455	0.882	46.048	728.546
	ST.DEV	0.000	0.080	0.389	0.015	0.304	0.078	0.164	3.741	51.765
		width (mm)	height (mm)	weight (g)	$V_f$	$f_{u,f}$ (kN)	$E_x$ (Gpa)	$g$	$s_u$ (Mpa)	$s_{u,f}$ (Mpa)
OCV 0/90 800 g/m <sup>2</sup>	Specimen 1	25.050	1.720	13.470	0.514	28.258	43.410	1.000	655.851	2552.245
	Specimen 2	25.050	1.770	13.350	0.499	29.586	41.450	1.532	667.276	2672.189
	Specimen 3	25.050	1.710	13.560	0.517	31.370	42.200	1.570	732.336	2833.318
	MEAN	25.050	1.733	13.460	0.510	29.738	42.353	1.367	685.154	2685.917
	ST.DEV	0.000	0.029	0.078	0.008	1.484	1.235	0.385	31.914	134.025

Table 1. Specimen test results.

### 4. LOAD TEST

The owner of the building asked to perform a load test to evaluate the bearing capacity of the structure according to the Spanish code EHE-08. In order to comply with said code, a structural model was elaborated to predict expected strains and deflections, for experimental results are not permitted to diverge excessively from theoretical predictions.

Load test instrumentation included a mid-span LVDT, a strain gauge 1m from mid-span, and a set of rosettes in the proximities of pillar nr 6 (fig.5).



**Fig. 5. Instrumentation.**

The test load ( $3.05 \text{ kN/m}^2$ ) was applied in four steps using sand bags (see Fig. 5). At each step the strengthened beam was inspected to detect the formation of cracks and the deflection at mid-span was measured. Strain gauges were applied to the carbon-epoxy laminate at the bottom of the beam while rosettes were applied to its sides to evaluate the strain level attained during the load test. Once the total test load was applied, it was left acting on the structure for 24 hours and the deflection was then measured resulting equal to 1.26 mm. The maximum level of longitudinal strain attained in the laminate at the bottom of the beam was  $120 \mu\epsilon$ .



**Fig. 6. Load test.**

## 5. CONCLUSIONS

To correct a design mistake, a reinforced concrete beam had to be reshaped removing and making ineffective all its steel reinforcement. Carbon-epoxy laminates proved to be a more effective solution respect to steel plates to substitute the removed reinforcement due to the space constraints which affected the operation.

Dimensioning and expected material properties proved to be accurate, as was ascertained by the means of specimen testing and full structure load testing.

## REFERENCES

- AMERICAN CONCRETE INSTITUTE (2008). *ACI 440.2R-08 - Guide for the Design and Construction of Externally Bonded FRP Systems for Strengthening Concrete Structures*, ACI Committee 440, 2008, Farmington Hill, MI, U.S.A.
- COMISION PERMANENTE DEL HORMIGON (2008). *EHE-08 - Instrucción de Hormigón Estructural*. Ministerio de Fomento, Spain.
- International Federation for Structural Concrete (FIB) (2001). *Externally bonded FRP reinforcement for RC structures*. fib Bulletin 14, Lausanne, Switzerland.
- ISIS (2001). *Design Manual No. 4 - Strengthening Reinforced Concrete with Externally-Bonded Fibre Reinforced Polymers*. Winnipeg, Manitoba, Canada.

## **Método para el refuerzo a flexión de vigas de hormigón armado con barras de fibra de carbono en configuración NSM pretensadas**

**V. Alcaraz Carrillo de Albornoz, A. Luizaga Patiño, V. Alcaraz Álvarez de Perea**  
Universidad Politécnica de Madrid, España

### **RESUMEN**

El refuerzo de elementos estructurales sometidos a flexión mediante la utilización de barras (FRP) pretensadas es una técnica novedosa. En el presente trabajo se describe una nueva técnica para efectuar dicho pretensado. Se describen además los resultados obtenidos en una campaña de ensayos con 9 vigas: 3 probetas sin refuerzo, 3 probetas con refuerzo pasivo y 3 probetas con refuerzo activo. Para conseguir una rotura a flexión las vigas fueron reforzadas a cortante con unos anillos de tejido de fibra de carbono. La rotura de las vigas testigo fue dúctil, y las vigas reforzadas rompieron a cortante de forma explosiva. El pretensado de los elementos de refuerzo permitió incrementar la capacidad resistente de las vigas un 170% respecto de la viga testigo, produciéndose además un aumento en la rigidez de los elementos reforzados y una disminución en la fisuración de la viga. Se detectaron deficiencias en la técnica de refuerzo empleada, derivadas principalmente del método de aplicación del adhesivo estructural, que se propone mejorar en próximos trabajos.

### **1. INTRODUCCIÓN**

El refuerzo de elementos estructurales en flexión ha supuesto una evolución acorde con la aparición de nuevos materiales, desde recrecidos de hormigón, incorporación de perfiles metálicos en la viga, unión de chapas de acero con conectores metálicos, encolado de láminas de acero con resinas epoxídicas o el pegado de laminados de compuestos de polímeros reforzados con fibras de carbono.

En el presente trabajo, además de reforzar vigas con barras de fibra de carbono en configuración NSM pegadas con resina epoxídica se han realizado refuerzos activos. Esto se consigue sometiendo a las varillas de refuerzo a un pretensado.

El pretensado del refuerzo supone un inconveniente por la fragilidad del mismo y su dificultad de implementación fuera del laboratorio. Existe poca literatura sobre este tema, destacando los trabajos realizados por Lorenzis et al. (2002), Nordin et al. (2002) y Boschetto et al. (2006). Para poder realizar este proceso se ha diseñado un dispositivo, que se encuentra en proceso de tramitación de patente.

## 2. PLAN EXPERIMENTAL

Para el desarrollo del plan experimental, se construyeron 9 vigas de hormigón armado a escala reducida (20x10x110 cm), con armaduras longitudinal  $A_s=084 \text{ cm}^2$ , cercos de 4 mm c/5 cm, y un recubrimiento de 1,2 cm. La cuantía mecánica de la armadura pasiva  $\rho$  se situó en 0,00525, superior a la mínima establecida en la norma EHE-08, lo que garantizaba una rotura dúctil de las vigas. Se determinó el momento de agotamiento por fluencia del acero  $M_1=3,18 \text{ KN-m}$ . Se calculó igualmente el momento de agotamiento por aplastamiento del bloque comprimido de hormigón (suponiendo una sección sobreamada)  $M_2=3 \times 10^{-4} f_{ck} b d^2=8,44 \text{ KN-m}$  (tensión en  $\text{N/mm}^2$  y dimensiones en cm) . La diferencia entre estos dos momentos constituye el momento máximo que se puede introducir de forma eficaz en la viga. .

### 2.1 Materiales

Los materiales utilizados para la construcción de las vigas fueron ensayados y caracterizados en el laboratorio de Materiales de Construcción de la EUITOP (UPM).

Como elementos de refuerzo se emplearon un adhesivo estructural, barras de fibra de carbono (FRP) para el refuerzo a flexión y tejidos de fibra de carbono de 5 cm de ancho y una tensión de rotura de  $430 \text{ N/mm}^2$  (ensayo a tracción) para el refuerzo a cortante. Estos materiales fueron igualmente caracterizados en laboratorio.

El adhesivo estructural se presenta en forma de dos componentes, resina epoxi y endurecedor. Las características mecánicas obtenidas fueron una resistencia a flexión de  $39 \text{ N/mm}^2$  y un módulo de elasticidad  $E=1.500 \text{ N/mm}^2$ .

### 2.2 Ensayos de flexión e instrumentación

Para el estudio del comportamiento y los modos de fallo de las vigas se realizaron ensayos de flexión. El tercio central de las probetas queda sometido a un momento flector puro, y los dos tercios laterales sufren un momento flector que varía de forma lineal y un esfuerzo cortante constante. Los puntos de aplicación de la carga son de especial interés para el estudio, porque en ellos actúan de forma simultánea los máximos esfuerzos cortante y flector.

### 2.3 Refuerzo de vigas

Las 9 vigas fabricadas se dividieron en tres lotes del mismo tamaño, para poder contrastar estadísticamente los resultados obtenidos. La distribución de lotes fue la siguiente: lote A (vigas sin refuerzo), lote B (vigas con refuerzo pasivo) y lote C (vigas con refuerzo activo). Una vez realizada la caracterización de todos los materiales se procedió al refuerzo de las vigas de los lotes B y C.

Para el diseño de los refuerzos se realizó un análisis teórico, tomando como punto de partida los momentos de agotamiento de la sección en vigas no reforzadas. Los resultados del análisis teórico fueron los siguientes:

- Momento de fisuración ( $M_f = 1,1 \text{ kN-m}$  y  $P=6,6 \text{ kN}$ )
- Momento de agotamiento dúctil de la viga sin refuerzo ( $M_u=3,18 \text{ kN-m}$  y  $P_u=19 \text{ kN}$ )
- Momento máximo que la viga puede soportar antes del aplastamiento del hormigón en el bloque comprimido ( $M_{\max}=8,45 \text{ kN-m}$  y  $P_{\max}=50 \text{ kN}$ )

Como elementos de refuerzo a flexión se dispuso de barras FRP de 8 mm de diámetro. La técnica desarrollada para introducir una carga activa en el refuerzo requiere que el número de barras sea par, por lo que finalmente se dispusieron dos barras de refuerzo en cada una de las vigas de los lotes B y C.

La carga de tracción necesaria para equilibrar la capacidad resistente del bloque comprimido de hormigón era de 118KN y las dos barras de FRP empleadas pueden soportar hasta 200 KN, aunque con una deformación superior al 10%. Al dimensionar el refuerzo pasivo y activo se adoptó el diagrama de deformaciones propuesto por la EHE-08 (Figura 1), introduciendo un nuevo punto pivote **R** que representa la deformación del refuerzo.

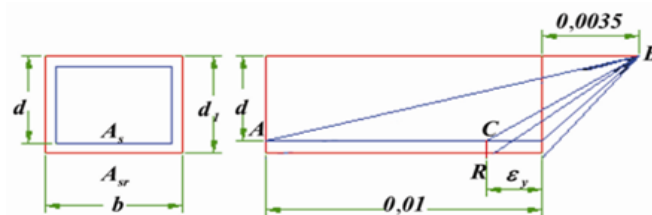


Fig. 1. Dominios de deformación.

### 2.3.1 Refuerzo pasivo

Este lote se reforzó a flexión con dos barras de FRP dispuestas longitudinalmente en la cara traccionada, como se ve en la figura 2

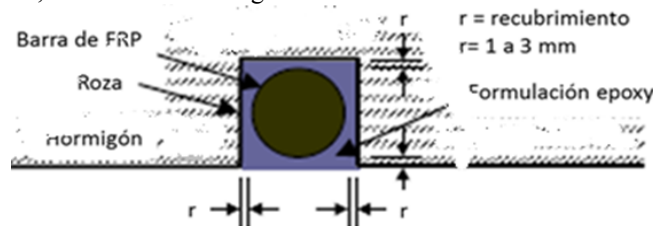


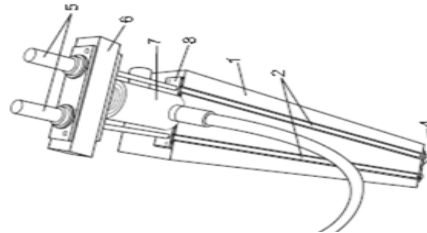
Fig. 2. Corte transversal de la sección reforzada, mostrando el detalle de una barra de refuerzo.

En el diagrama de dominios de deformaciones se introduce el punto pivote **R** de refuerzo, que para una profundidad de 9,4 cm desde la cara comprimida, se corresponde con el 3,55‰ de deformación. Cuando el punto **R** se sitúa en el 4‰ (ligeramente superior a 3,55‰), el acero supera el 2,5‰. El comportamiento de la viga es de tipo elástico fisurado, lo que produce un desplazamiento hacia la cara superior del eje neutro. Se determinó la posición de la fibra neutra y el momento resistente en esta situación (Ecuación 1).

$$M_r = [A_s f_y (d - 0,4x) + A_r f_{0,004} (h - 0,4x)] \quad (1)$$

### 2.3.2 Refuerzo activo

El lote C se reforzó a flexión con dos barras de fibra de carbono, en las cuales se introdujo una precarga. El procedimiento propuesto consiste en un anclaje longitudinal simétrico aprovechando la tensión rasante que proporciona el adhesivo estructural (se realizaron ensayos previos para determinar la longitud de anclaje). Una vez colocadas las barras en la posición ideal, de manera similar al refuerzo pasivo, se procedió a su tesado mediante la acción de un gato hidráulico (Figura 3).



**Fig. 3. Esquema de una viga con el dispositivo de tesado.**

Al introducir tensiones iniciales en el refuerzo el objetivo no es pretensar la sección, porque una viga en servicio y a reforzar, no está preparada para soportar importantes tensiones de tracción en la cara superior. Se trata de eliminar la flecha inicial de servicio y reducir la deformación del acero pasivo, transfiriendo el esfuerzo al refuerzo. Se plantea de forma teórica deformar el refuerzo en una proporción similar a la tensión de tracción admisible del hormigón  $f_{ct}=2,73\text{N/mm}^2$ , lo que requiere una fuerza de 13,6 kN, con una deformación de  $9\cdot 10^{-4}$ . El momento resistente teórico se determina con la Ecuación 2.

$$M_{r1} = [A_s f_y (d - 0,4x) + A_r f_{0,0049} (h - 0,4x)] \quad (2)$$

### 2.3.3 Refuerzo a cortante

Según Luizaga (2005) el mecanismo de fallo de las vigas reforzadas sería a cortante. En efecto el fallo a flexión se estimaba que se produciría con unas cargas que generarían esfuerzos cortantes de 30 kN, muy superiores a los admisibles por la viga. Siendo el objetivo de la investigación estudiar el comportamiento del refuerzo en flexión, se reforzó también las vigas frente a esfuerzos cortantes.

## 3. RESULTADOS Y ANÁLISIS

Los ensayos a flexión de todos los lotes se realizaron en las instalaciones del Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja. La carga se introdujo mediante un gato hidráulico accionado por una prensa. La carga del gato se repartía por medio de perfiles en dos puntos a los tercios de la luz, con una velocidad aproximada de 0,5 kN/s. Se realizaron breves escalones de carga mantenida para controlar la fisuración.

### 3.1 Resultados experimentales

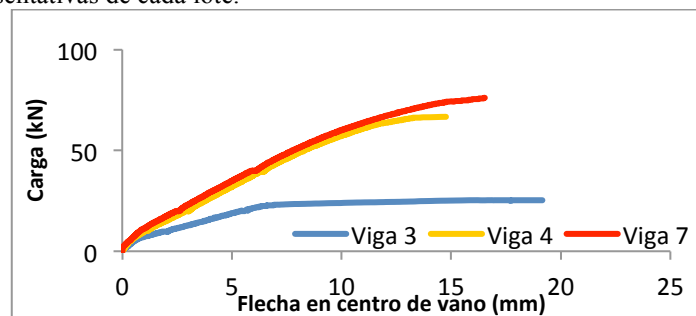
En la siguiente tabla se adjuntan los resultados empíricos y teóricos de los diferentes lotes ensayados:



Lote	Viga	Fisuración		Elástico-fisurado		Agotamiento
		Carga	Flecha	Carga	Flecha	Carga
Lote A	V-1	5,7 KN	0,37 mm	21,8 KN	5,64 mm	28,0 KN
	V-2	5,7 KN	0,85 mm	20,9 KN	6,68 mm	25,7 KN
	V-3	4,6 KN	0,49 mm	21,1 KN	5,87 mm	25,3 KN
	Teórico	5,4 KN	0,34 mm	14,9 KN	7,09 mm	18,1 KN
Lote B	V-4	6,4 KN	0,52 mm	61,2 KN	11,08 mm	63,0 KN
	V-5	4,4 KN	0,38 mm	44,1 KN	7,76 mm	48,0 KN
	V-6	6,0 KN	0,48 mm	49,0 KN	9,21 mm	51,0 KN
	Teórico	5,5 KN	0,33 mm	33,0 KN	15,7 mm	
Lote C	V-7	8,7 KN	0,67 mm	73,3 KN	14,43 mm	75,6 KN
	V-8	8,5 KN	0,41 mm	47,8 KN	8,27 mm	51,5 KN
	V-9	NA	NA	64,1 KN	13,17 mm	64,4 KN
	Teórico	6,9 KN	0,41	34,3 KN	16,4 mm	

**Tabla 4. Resultados experimentales y teóricos de las vigas ensayadas.**

A continuación se adjunta un diagrama carga-flecha en centro de vano de las vigas V-3, V-4 y V-7. Se trata de las probetas que, como se describirá más adelante, resultan las más representativas de cada lote.



**Fig. 5. Diagrama carga-flecha en centro de vano para las vigas más representativas de cada lote.**

### 3.2 Vigas sin refuerzo (Lote A)

Los resultados experimentales fueron los esperados, validándose de esta manera las fórmulas utilizadas.

El comportamiento inicial de estas vigas fue el de una sección homogénea, apareciendo las primeras fisuras con una carga cercana a los 6 KN. Cuando la carga subió a 10 KN, las fisuras en el tercio central se hicieron más evidentes y de configuración vertical, lo cual indicaba que el eje neutro se desplazaba hacia arriba y el comportamiento de la viga ya no era de carácter homogéneo sino elástico. En el diagrama carga-flecha en centro de vano se puede apreciar claramente este cambio de orientación que marca el paso de homogéneo a elástico. Se puede afirmar que el final de fase elástica es el que se corresponde con una carga en torno a 20 KN, acorde con el modelo teórico propuesto. La viga sigue admitiendo carga y en esta fase en que el bloque comprimido se ha reducido, aparecen las primeras fisuras de cortante<sup>4</sup>. Finalmente todas las vigas se agotaron de forma dúctil para cargas situadas entre los 25 y los 27 KN.

<sup>4</sup> Las vigas del Lote A no fueron reforzadas a cortante.

### 3.3 Vigas con refuerzo pasivo (Lote B)

El comportamiento de estas vigas fue distinto al del observado en el lote anterior, destacando un incremento de la rigidez (lo que se tradujo en una menor flecha a igual carga). La carga teórica se calculó para una deformación del 4%, con la que se obtuvo durante los ensayos una flecha en centro de vano de 6,5 mm aproximadamente. Las tres vigas tuvieron un comportamiento similar hasta la carga de 40 KN, momento a partir del cual se hace patente la discrepancia introducida por la mayor longitud en los anclajes de los refuerzos a flexión de la Viga 4.

### 3.4 Vigas con refuerzo activo (Lote C)

Todas las vigas del Lote C tuvieron un comportamiento elástico hasta el momento de la rotura, que se produjo por cortante.

Los resultados obtenidos con los ensayos de la viga V-7 fueron satisfactorios: se produjo una reducción sustancial de la fisuración y de la flecha en el centro de vano en los primeros escalones de carga, en comparación con las vigas de los Lotes A y B.

## 4. CONCLUSIONES

En virtud de los resultados teóricos y experimentales obtenidos, las principales conclusiones son las siguientes:

- La introducción del pretensado en el refuerzo mejora el comportamiento mecánico de la viga, aprovechando más eficazmente las características del material de refuerzo. En la rotura el refuerzo activo supone un incremento del 170% de carga respecto de la viga testigo.
- La introducción de precargas en los refuerzos a flexión resulta complicada, si bien ha podido conseguirse en condiciones próximas a las de una obra en los experimentos realizados. Será necesario mejorar no obstante la técnica de inyección del adhesivo estructural, para eliminar las oquedades que aparecieron durante los ensayos de las vigas V-8 y V-9.

## REFERENCIAS

- BOSCHETTO, G., PELLEGRINO, C., TINAZZI, D., & MODENA, C. (2006). Bond behaviour between FRP sheets and concrete: an experimental study. *The 2nd fib Congress*. Naples, Italy: fib.
- DE LORENZIS, L., MICELLI, F., & TEGOLA, A. (2002). Passive and active near-surface mounted FRP rods for flexural strengthening of RC beams. *Proc. ICCI-02, Third International Conference on Composites in Infrastructure*, San Francisco, June 10-12, 2002, Paper N.83.
- LUIZAGA, A. M. (2005). *Comportamiento Mecánico de Vigas de Hormigón Reforzadas con Bandas Encoladas con Resinas Epoxídicas*. Tesis Doctoral. Universidad Politécnica de Madrid.
- NORDIN, H., TÄLJSTEN, B., & CAROLIN, A. (2002). CFRP near surface mounted reinforcement (NSMR) for prestressing concrete beams. *Proc. ICCI-02, Third International Conference on Composites in Infrastructure*, San Francisco, June 10-12, 2002.

## **Analysis of reinforced concrete elements strengthened by prestressed FRP laminates through non-linear and evolutive models**

**E. Oller, A.R. Marí, J.M. Bairán**

Departamento de Ingeniería de la Construcción, Universitat Politècnica de Catalunya, España.

### **ABSTRACT**

In this paper a non-linear and time dependent evolutive analysis model, previously developed by the authors, is applied to the prediction of the response of reinforced concrete structures strengthened in flexure by FRP prestressed laminates throughout the elastic, cracked and ultimate ranges. The model considers the structural effects of changes in geometry, structural scheme, material properties and applied loads that may occur along the structure service life, including those due to strengthening.

### **1. INTRODUCTION**

The flexural strengthening of reinforced and prestressed concrete structures by means of externally bonded plates, especially through FRP laminates bonded to concrete has proved to be an effective technique in applications worldwide. The effectiveness of this technique can be limited by a premature peeling failure, which usually occurs when the concrete layer in contact with the FRP laminate spalls off due to excessive stresses transferred by the laminate to the concrete.

Recently several research results have been published on FRP prestressed laminates for flexural strengthening (Deuring 1993, El-Hacha et al. 2003, Aram et al. 2008, Woo et al. 2008). The prestressed FRP laminates improve the loading capacity of the element since a greater portion of their tensile capacity is employed. They can attain their full tensile strength in contrast to non-prestressed laminates that may fail prematurely by peeling. In addition, the FRP prestressed laminates improve the serviceability of a beam by reducing crack widths and delaying the onset of cracking.

In order to design an adequate and efficient retrofitting solution, the performance of the structure before and after the intervention must be accurately evaluated. Since the performance of reinforced and prestressed concrete structures is much influenced by the non-linear and time dependent behaviour of the concrete and the steel, refined analytical models capable to capture the structural non-linear behaviour, the effects of previous damage and those produced by any intervention, are required to design safe and economical strengthening solutions.

Filament beam models are especially suitable for the analysis of frame structures, even in the design practice, since they enable a significant reduction of the number of degrees

of freedom. Among the large number of non-linear filament beam<sup>models</sup> developed so far, the most adequate to analyze damaged and retrofitted structures are those that incorporate the effects of changes that can take place along the structural service life.

In this paper, a non-linear geometric, material and time dependent analysis filamented beam model for reinforced and prestressed concrete frames sequentially constructed is presented and applied to the prediction of the response of prestressed FRP flexurally strengthened concrete structures (Mari 2000).

## **2. DESCRIPTION OF THE ANALYTICAL MODEL**

### **2.1 Idealization of the structure**

The model is applicable to three-dimensional reinforced and prestressed concrete frames subjected to any load, imposed movements and temperature histories under dominant flexure. Each member can be subjected to biaxial bending, axial load, torsion and skew shear forces. For this purpose, one-dimensional beam-column finite elements with a constant cross section of arbitrary shape are used. The cross section of the elements is divided into trapezoidal regions in order to idealize any arbitrary geometry. Each trapezoid can be made of a different concrete type and can be built or removed from the section at any time. In order to properly evaluate the section mechanical properties at any instant and at any load level, each trapezoidal region is divided into a discrete number of concrete filaments. Steel bars and FRP reinforcement layers can be included as additional filaments, made of their respective materials. It is assumed that perfect bond exists between all the materials in a section. The filaments are subjected to a uniaxial state of normal stresses and the deformations due to shearing strains are neglected.

### **2.2 Material properties**

Uniaxial constitutive equations are used for concrete, steel and FRP laminates. A parabolic stress-strain relationship with a descending post-peak linear branch, unloading parallel to the initial modulus of deformation and crushing is considered for concrete in compression. Cracking and tension stiffening with a hyperbolic descending branch after cracking are considered in tension. Unloading in tension occurs with a degraded stiffness back to the residual strain. An elastic-plastic model with strain hardening is assumed for reinforcing steel. Unloading and reloading take place parallel to the initial branch and following a kinematic hardening rule. The FRP laminate is considered elastic up to its rupture.

### **2.3 Beam-column finite element formulation**

The Hermitian 13 degrees of freedom (DOF) finite element beam, with cubic polynomial shape functions for the transverse displacements, is used. Six DOF are associated with each of the two end nodes, and an axial displacement is associated to an internal node placed at the element mid length.

### **2.4 Solution strategy for the time dependent non-linear problem**

In order to incorporate the non-linear and time dependent behaviour of a concrete structure, the time domain is divided in time intervals and a step forward integration is performed in which increments of displacements and strains are successively added to

the previous total as we march forward in the time domain. A number of construction steps are defined along the time domain. A construction step is a situation of the structure in which any variation on its geometry, loading or boundary conditions takes place. The time elapsed from one construction step to the next is subdivided into time intervals, separated by time steps. At each time step the material properties, the stiffness matrix and the load vector, including the effects of delayed deformations, are updated.

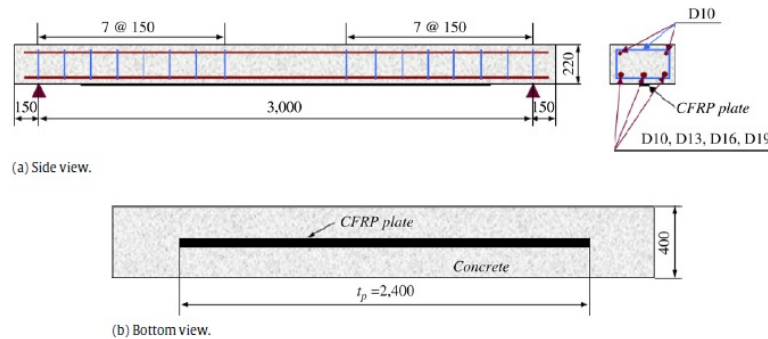
The total load obtained at each time step is divided into load increments. For each load increment, a standard finite element structural analysis is performed in which the stiffness matrix and the internal resisting load vector are updated, for the age and state of the materials. Unbalanced forces resulting from differences between the applied loads and those resulting from the integration of stresses, take place due to materials non-linearity. Thus, Newton-Raphson equilibrium iterations are performed, until convergence criteria are satisfied.

### **3. VALIDATION OF THE MODEL IN BEAMS STRENGTHENED BY PRESTRESSED FRP LAMINATES**

Woo et al. (2008) performed an experimental program of 18 reinforced concrete beams strengthened in flexure by carbon fibre reinforced polymer (CFRP) prestressed laminates. The purpose of this program was to evaluate their flexural behaviour through parameter study experiments. The experimental parameters were concrete compressive strength, internal tensile steel reinforcement ratio, and CFRP laminate prestressing level determined by CFRP strain. To compare the effectiveness of this strengthening technique, a control beam and a beam strengthened by the same externally bonded laminate without prestress were additionally tested.

The beam geometry, the internal tensile reinforcement, the external reinforcement and the test set-up are shown in Figure 1. The cross section of each specimen is 400 x 200 mm and its length 3300 mm. The simply supported beams were tested in a four point bending configuration with a span of 3.00 m and a shear span of 1.20 m. Different internal tensile reinforcement ratios were employed (3 rebars of D10, D13, D16 or D19). Concrete cover was 30 mm. The internal compressive reinforcement was two rebars D10. The shear reinforcement of D10 was installed with spacing of 150 mm from both ends. The CFRP laminates were pultruded laminates of a 50 x 1.4 mm cross section, and 2400 mm length. The CFRP prestressing procedure can be found in Woo et al. (2008).

In relation to the material properties, four types of concrete compressive strengths were used (21 MPa, 28 MPa, 36 MPa and 40 MPa). The experimental compressive strength of all beams analysed in this paper was measured as 26.4 MPa. The nominal yield strength of the steel bars was 400 MPa. However, some tensile tests were performed to obtain the real properties of the reinforcing bars. The nominal elastic modulus of the CFRP laminates was 165 GPa, and its ultimate strain 1.2%.



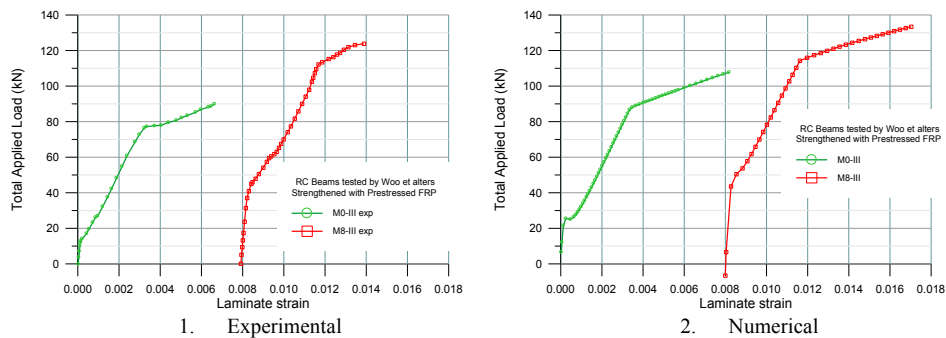
**Fig. 1. Details of specimens.**

As observed in this experimental program, comparing to the control specimen, the externally bonded reinforcement increased the ultimate load of the specimen as much as 20.6%. This ultimate load was increased to 46.7 to 203% when a prestressing load was applied on the CFRP laminate. For the externally bonded laminate, a debonding failure occurred at a laminate strain of 0.67 %. However, for the prestressed CFRP laminate, a laminate fracture occurred at a strain of 1.3%-1.5%, which was beyond the ultimate nominal strain. These results confirmed that the prestressed CFRP strengthening method is more effective than the externally bonded reinforcement method (see Figure 2a). As a conclusion of this experimental program, the initial cracking was considerably delayed as the prestressing level increased, whereas the concrete compressive strength and the tensile steel reinforcement ratio were not effective for the delay of initial cracks. In addition, the prestressing level was less effective than the tensile steel reinforcement ratio for the increase of the ultimate strength.

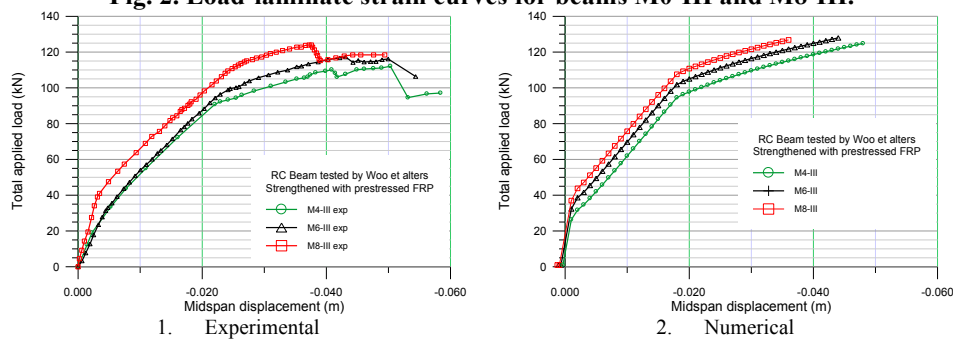
Some of the beams of the experimental program were analysed through the numerical model in this paper. The internal reinforcement of beams was made of 3 rebars of D10 (beams I) and D16 (beams III). Different prestressing levels were applied on the specimens, the CFRP strain after prestressing was 0.4% in beams M4, 0.6% in beams M6 and 0.8% in beams M8. The CFRP laminate was not prestressed in beam M0.

In order to simulate the tests, the structure has been idealized by means of 20 beam finite elements connected by 21 nodes. The concrete section is discretized into 44 filaments, two per each layer of 0.005 mm thick. Three reinforcement filaments have been considered: two of them correspond to the internal steel reinforcement and the third representing the FRP laminate. The actual process of prestressing transfer has been simulated considering the beam up side up and turning it upside down for the load application and introducing the prestressing as a pre-strain of the FRP.

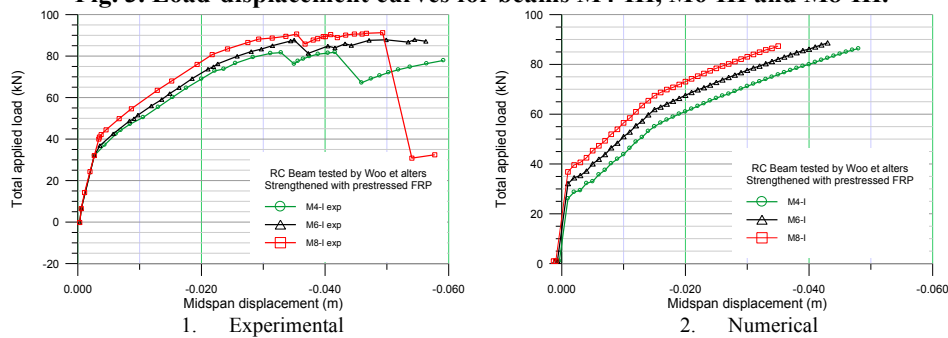
Figure 2a shows the experimental laminate strain at the midspan obtained for the beam strengthened by an FRP laminate without prestressing and a laminate prestressed at a prestressing level of 0.8%. As observed, the laminate strain attained prestressing the laminate is higher than the nominal ultimate strain. In addition an increase in the ultimate load was observed. By applying the numerical model (Figure 2b), a good agreement was obtained.



**Fig. 2. Load-laminate strain curves for beams M0-III and M8-III.**



**Fig. 3. Load-displacement curves for beams M4-III, M6-III and M8-III.**



**Fig. 4. Load-displacement curves for beams M4-I, M6-I and M8-I.**

Figures 3 and 4 show the experimental vs. theoretical load-displacement relationships for beams III and I with different internal reinforcement ratios. A good agreement has been observed in terms of shapes of all the compared curves.

Finally, Figure 5 shows the laminate strain at midspan for beams III with different prestressing levels. Although the model predicts correctly the laminate strain, the ultimate load and the ultimate laminate strain obtained experimentally was lower than the value obtained numerically. This is because the model continues after reaching the FRP nominal ultimate strain (1.2%), since this value was overcome experimentally.

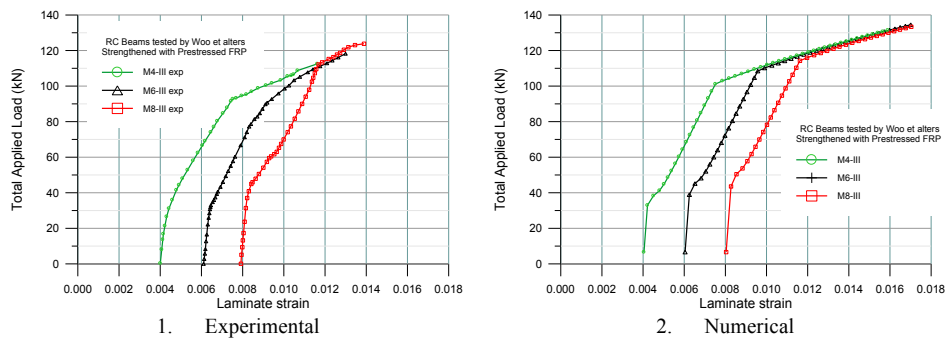


Fig. 5. Load-laminate strain curves for beams M4-III, M6-III and M8-III.

## 5. CONCLUSIONS

This paper applies a non-linear geometric, material and time dependent analysis filamented beam model for reinforced and prestressed concrete frames to the prediction of the response of prestressed FRP strengthened concrete structures. A good agreement has been observed in terms of loads, displacements and laminate strains.

## ACKNOWLEDGEMENTS

The present research has been developed in the framework of research project BIA 2009-11764 funded by the Spanish Ministry of Science and Innovation.

## REFERENCES

- ARAM, M. R., CZADERSKI, C., AND MOTAVALLI, M. (2008). Effects of gradually anchored Prestressed CFRP strips bonded on prestressed concrete beams. *Journal of Composites for Construction*, 12 (1), pp. 25-34.
- DEURING, M. (1993). *Verstärken von Stahlbeton mit gespannten Faserverbund-Werkstoffen*. EMPA Research Rep. No. 224, Dübendorf, Switzerland.
- EL-HACHA, R., WIGHT, R. G., AND GREEN, M. F. (2003). Innovative system for prestressing fiber reinforced polymer sheets. *ACI Struct. J.*, 100 (3), pp. 305-313.
- MARÍ, A. R. (2000). Numerical Simulation of the Segmental Construction of Three Dimensional Concrete Frames. *Engineering Structures*, 22, pp. 585-596.
- WOO, S., NAM, J., JAY KIM J., HAN, S., AND JOO BYUN, K. (2008). Suggestion of flexural capacity evaluation and prediction of prestressed CFRP strengthened design. *Engineering Structures*, 30, pp. 3751-3763.



## Comportamiento a tracción de elementos de hormigón armado con FRP

M. Baena, Ll. Torres, A. Turon, I. Vilanova, D. Piedrafita

Departamento de Ingeniería Mecánica y de la Construcción Industrial, Grupo de investigación AMADE, Universitat de Girona, España.

### RESUMEN

El comportamiento estructural de elementos de hormigón armados con FRP se ve afectado por las propiedades mecánicas del hormigón y refuerzo, así como por la interacción entre ambos materiales. En este artículo se estudia la deformabilidad de tirantes de hormigón armados con FRP mediante un modelo numérico basado en el comportamiento tensiones de adherencia-deslizamiento. Para ello, se consideran leyes de adherencia previamente determinadas experimentalmente mediante ensayo de pull-out. La comparación de la distribución de deformaciones unitarias experimentales y numéricas, así como la comparación de las respuestas de carga-elongación  $P-\delta$  corrobora la bondad del modelo.

### 1. INTRODUCCIÓN

El comportamiento estructural de elementos de hormigón armado se ve afectado por la interacción entre refuerzo y hormigón. De esta interacción surge el fenómeno tenso-rigidez, esto es, la rigidez adicional aportada por el hormigón traccionado entre fisuras. La colaboración del hormigón traccionado entre fisuras va a depender de la transmisión de fuerzas entre los dos materiales a través de la adherencia. Este comportamiento adherente suele ser descrito mediante la relación tensión de adherencia-deslizamiento.

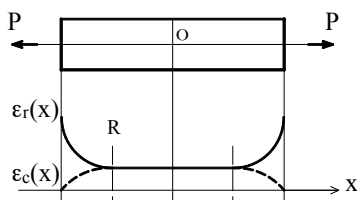
Aunque el comportamiento de estructuras de hormigón armadas con refuerzo de acero ha sido ampliamente estudiado, éste no puede ser directamente extrapolado a estructuras con FRP. A diferencia de las armaduras de acero, existen en el mercado barras de FRP con gran diversidad de propiedades geométricas y mecánicas, activando diferentes mecanismos de adherencia entre refuerzo y hormigón que derivan en diferentes leyes de adherencia-deslizamiento.

Los modelos aplicables al proceso de fisuración de estructuras de hormigón armado se pueden clasificar en tres grupos. El primer grupo engloba aquéllos que evalúan la deformabilidad de la estructura mediante un análisis elástico, donde el área efectiva se determina como la combinación del área bruta y el área fisurada (Branson 1977, ACI 224.2R-92 1992). El segundo grupo incluye los modelos que modifican la ecuación constitutiva de uno de los dos materiales (armadura u hormigón) para incluir los efectos del fenómeno tenso-rigidez (Lee y Kim 2009, Eurocódigo 2 1992, Torres et al. 2004, Stramandinoli y La Rovere 2008). Finalmente, el tercer grupo abarca aquellos modelos

que consideran el comportamiento individualizado de los materiales y la interacción que entre ellos existe, evaluando la deformabilidad de la estructura mediante un análisis no lineal que requiere la definición de una ley de adherencia específica. Este tercer grupo de modelos se puede dividir en dos subgrupos: el primero de ellos engloba los modelos que solucionan de manera analítica el sistema de ecuaciones diferenciales que se deriva del estudio analítico del problema (Gupta y Maestrini 1990, Russo y Romano 1992, Yankelevsky et al. 2008); el segundo subgrupo incluye los modelos que buscan la solución al problema mediante métodos numéricos (Fantilli et al. 1998, Creazza y di Marco 1993, Aiello y Ombres 2000, Wu y Gilbert 2009).

En este artículo se presenta un modelo numérico que, mediante la resolución por diferencias finitas, estudia la fisuración de un tirante de hormigón armado. La capacidad del modelo para incluir leyes de adherencia determinadas experimentalmente, permite la comparación de resultados numéricos y experimentales, que corroboran su bondad.

## 2. FORMULACIÓN DEL PROBLEMA



**Fig. 1. Distribución de deformaciones unitarias.**

En esta sección se formula un modelo no-lineal para el estudio de la fisuración de tirantes de hormigón armado bajo cargas de tracción. El modelo se basa en la distribución de tensiones de adherencia y deslizamiento (Fantilli et al. 1998, Creazza y di Marco 1993, Aiello y Ombres 2000). El estudio de estas distribuciones conlleva al análisis de las distribuciones de deformaciones unitarias de ambos materiales (refuerzo y hormigón) a lo largo del elemento traccionado

(Figura 1), lo cual conlleva a la resolución de la ecuación diferencial que describe el problema. A continuación, se muestra de manera racional la derivación de dicha ecuación diferencial, en la cual se tienen en cuenta las siguientes hipótesis:

1. Las ecuaciones constitutivas de ambos materiales (refuerzo y hormigón) siguen la ley de Hooke.

$$dF_c(x) = E_c A_c d\epsilon_c(x) \quad (1)$$

$$dF_r(x) = E_r A_r d\epsilon_r(x) \quad (2)$$

dónde  $E$  es el módulo de elasticidad del material,  $A$  es el área de material y  $\epsilon(x)$  es la distribución de deformaciones unitarias a lo largo del elemento traccionado. Los subíndices  $c$  y  $r$  se refieren al hormigón y al refuerzo, respectivamente.

2. No se considera reblandecimiento (*softening*) en tracción en el hormigón.
3. La distribución de tensiones a tracción en la sección del tirante es uniforme.

Asimismo, el proceso de fisuración del elemento traccionado debe cumplir las siguientes condiciones de equilibrio y compatibilidad:

- Equilibrio axial en cada material:

$$dF_r(x) = A_r d\sigma_r(x) = p_r \tau(x) dx \quad (3)$$

$$dF_c(x) = A_c d\sigma_c(x) = -p_r \tau(x) dx \quad (4)$$

dónde  $p_r$  representa el perímetro de la barra de refuerzo,  $x$  es la coordenada longitudinal,  $\tau(x)$  es la tensión adherente y  $\sigma_c(x)$  es la tensión a tracción a lo largo del tirante.

- Equilibrio seccional bajo una carga axial de tracción  $P$ :

$$P = \sigma_r(x)A_r - \sigma_c(x)A_c \quad (5)$$

- Compatibilidad entre dos puntos que pertenecen al refuerzo y al hormigón, inicialmente unidos:

$$s(x) = u_r(x) - u_c(x) \quad (6)$$

dónde  $s(x)$  es el deslizamiento del refuerzo respecto al hormigón, y  $u(x)$  es el desplazamiento a lo largo del eje longitudinal del tirante. De la primera y segunda derivadas de (6) se obtienen:

$$\frac{ds(x)}{dx} = \varepsilon_r(x) - \varepsilon_c(x) \quad (7)$$

$$\frac{d^2s(x)}{dx^2} = \frac{d\varepsilon_r(x)}{dx} - \frac{d\varepsilon_c(x)}{dx} \quad (8)$$

Sustituyendo (1-4) en (8) se obtiene la siguiente ecuación diferencial:

$$\frac{d^2s(x)}{dx^2} = \frac{\tau(x)p_r}{A_r E_r} (1 + n\rho) \quad (9)$$

con dos funciones incógnita,  $\tau(x)$  y  $s(x)$ , que se encuentran relacionadas mediante la ley de adherencia-deslizamiento. En el caso de estructuras de hormigón armadas con acero, existe una ley de adherencia ampliamente aceptada (Eligehausen et al. 1983). Sin embargo, este no es el caso para el hormigón armado con barras de FRP, dónde las diferentes configuraciones en los acabados superficiales de las barras derivan en diferentes leyes de adherencia (Baena et al. 2009).

### 3. RESOLUCIÓN DE LA ECUACIÓN DIFERENCIAL

La resolución analítica de la ecuación diferencial (9) depende en gran medida de la complejidad de la ley de adherencia considerada. Este estudio propone el uso de modelos matemáticos no lineales como los utilizados por Fantilli et al. (1998), Creazza y di Marco (1993) y Aiello y Ombres (2000).

#### 3.1 Procedimiento numérico

El modelo parte de la distribución de deformaciones para cargas menores a la carga de fisuración mostrada en la Figura 1. A medida que se incrementa la carga, aumentan las deformaciones en el hormigón hasta llegar a la carga de fisuración  $P_{cr}$  en que se supera la resistencia a tracción del hormigón  $f_{ct}$ . Debido a la heterogeneidad del hormigón, la primera fisura puede aparecer en cualquier sección del tirante. En este punto, el procedimiento numérico presentado considera tres suposiciones más:

- Resistencia a tracción del hormigón  $f_{ct}$  constante a lo largo de todo el tirante.
- Las nuevas fisuras aparecen siempre en la sección equidistante a dos secciones ya fisuradas.
- No existe longitud dañada contigua a la sección fisurada (i.e. las fuerzas de adherencia actúan desde el primer punto contiguo a la sección fisurada).

Bajo estas suposiciones, se divide el tirante de hormigón armado en  $n$  elementos discretos de longitud  $\Delta x$ . A continuación se impone la carga de fisuración  $P_{cr}$  y se evalúan, mediante la ecuación de equilibrio (5) y la imposición de condiciones de simetría, las deformaciones y tensiones en la sección equidistante a las dos fisuras exteriores. A partir de aquí, y mediante (3), (5) y (7), se obtienen la deformación y la tensión al final del primer elemento de longitud  $\Delta x$ . Este procedimiento se extiende hasta alcanzar la sección fisurada final, donde  $\sigma_c=0$ . A partir de la distribución de tensiones y deformaciones, se puede calcular la longitud de transferencia  $l_t$ . El siguiente paso es generar la nueva fisura y recalcular la distribución de tensiones y deformaciones, comprobando si es posible la generación de nuevas fisuras bajo la misma carga  $P_{cr}$ . De ser así, se generan tantas fisuras como sean posibles. El siguiente estado del tirante se describe mediante la concatenación de bloques de hormigón armado, de igual longitud, cuya distribución de tensiones en el hormigón no supera  $f_{ct}$ . En este punto, se calcula cual es el incremento de carga requerido para que la distribución de tensiones en el hormigón vuelva a alcanzar el valor de  $f_{ct}$  en la sección central de cada bloque. Una vez aplicado este incremento, se generan las nuevas fisuras en los bloques y se calcula el siguiente incremento, y así sucesivamente hasta alcanzar la fase de fisuración estabilizada, donde ya no se pueden generar más fisuras.

#### 4. VALIDACIÓN DEL MODELO

La validación del modelo numérico presentado se realiza mediante la comparación de resultados numéricos y experimentales de elementos de hormigón armado bajo cargas de tracción. Los resultados experimentales se obtuvieron de una campaña de ensayos de tirantes de hormigón armados con barras de GFRP (Baena et al. 2011), en la que se consideraron cuatro cuantías geométricas ( $\rho=0.51, 0.71, 1.00$  y  $1.69\%$ ). El acabado superficial de las barras consistía en nervadura con envoltura helicoidal y un acabado arenoso adicional. Se utilizó hormigón fabricado en planta con una resistencia objetivo de 50MPa. Tanto la resistencia a compresión como el módulo de elasticidad del hormigón se obtuvieron mediante ensayo sobre probetas de control, mientras que la resistencia a tracción fue determinada a partir de los resultados experimentales de los tirantes. Este programa experimental fue completado con el ensayo de dos tirantes con fisuras inducidas cuyo refuerzo de FRP se encontraba internamente instrumentado con galgas extensométricas. La finalidad de dicha instrumentación era obtener el perfil de deformaciones del refuerzo a lo largo del ensayo.

##### 4.1 Validación mediante la distribución de deformaciones en el refuerzo

Partiendo de los resultados experimentales, una primera validación del modelo numérico se centra en la comparación del perfil de deformaciones del refuerzo de FRP a diferentes niveles de carga. En esta validación se consideran las leyes de adherencia del extremo cargado y libre, referenciadas como LAEC y LAEL respectivamente, obtenidas mediante ensayo de pull-out con barra nominalmente igual a la considerada en el elemento a tracción (Baena et al. 2009). Igualmente, se impuso el orden cronológico experimental de aparición de fisuras así como los valores experimentales de cargas de fisuración. La comparación de los perfiles de deformaciones numérico y experimental, Figura 2, muestra como el modelo numérico predice eficazmente la distribución de deformaciones a lo largo del refuerzo durante el proceso de fisuración de un tirante de

hormigón reforzado. La existencia de fisuras se refleja en los picos existentes en los perfiles de deformación del refuerzo.

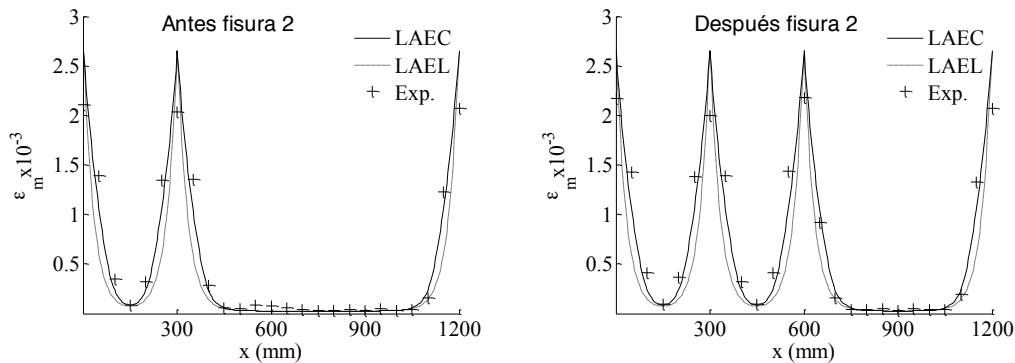


Fig. 2. Distribuciones experimentales y numéricas de la deformación del refuerzo.

#### 4.2 Validación mediante la respuesta $P-\delta$

Se realiza una segunda comprobación a nivel general, comparando las respuestas  $P-\delta$  de los tirantes. En la Figura 3 se muestra la comparación de la respuesta  $P-\delta$  numérica y experimental, así como la predicción que se obtiene aplicando la formulación del Eurocódigo 2 (1992), considerando los valores límites propuestos para el coeficiente de adherencia (i.e.  $\beta_1=0.5$  y  $\beta_1=1$ ). Las predicciones numéricas se ajustan a los resultados experimentales, y se encuentran comprendidas por las predicciones de Eurocódigo 2.

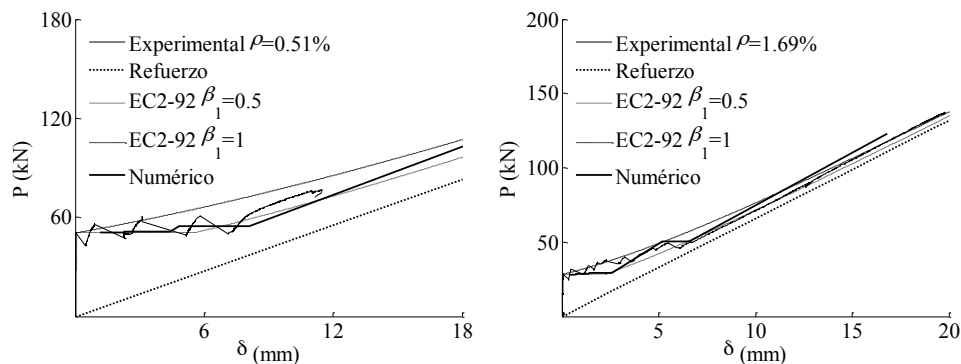


Fig. 3. Respuesta  $P-\delta$  experimental, numérica y analítica según EC2-92.

### 5. CONCLUSIONES

Se ha presentado un modelo numérico basado en la distribución de tensiones de adherencia y deslizamiento. Dicho modelo se muestra como una herramienta efectiva para el estudio del proceso de fisuración de elementos de hormigón armados con barras de FRP. La comparación de resultados numéricos y experimentales confirma la bondad del modelo, que permite una satisfactoria reproducción tanto de la contribución de cada material (hormigón y refuerzo) en el proceso de fisuración, mediante el estudio de la distribución de deformaciones en el refuerzo a lo largo del tirante, como del comportamiento global, mediante el estudio de la curva carga-elongación  $P-\delta$ .

### AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer la financiación obtenida del Ministerio de Ciencia e Innovación, a través del proyecto Ref. BIA-2010-20234-C03-02.

### REFERENCIAS

- ACI 224.2R-92. (1992). Cracking of concrete members in direct tension. ACI Committee 224, American Concrete Institute, Farmington Hills. Detroit, Michigan.
- AIELLO, M.A. Y OMBRES, L. (2000). Cracking analysis of FRP-reinforced concrete flexural members. *Mechanics of Composite Materials*, V. 36, No. 5, pp. 389-94.
- BAENA, M., TORRES, LL., TURON, A. Y BARRIS, C. (2009). Experimental study of bond behaviour between concrete and FRP bars using a pull-out test. *Composites Part B: Engineering*, V. 40, No. 8, pp. 784-97.
- BAENA, M., TURON, A., TORRES, LL. Y MIÀS, C. (2011). Experimental study and code predictions of fibre reinforced polymer reinforced concrete (FRP RC) tensile members. *Composite Structures*. doi:10.1016/j.compstruct.2011.04.012
- BRANSON, DE. (1977). Deformation of concrete structures. Mc Graw-Hill, New York.
- CREAZZA, G. Y DI MARCO, R. (1993). Bending moment-mean curvature relationship with constant axial load in the presence of tension stiffening. *Materials and Structures*, V. 26, No. 158, pp. 196-206.
- ELIGEHAUSEN, R., POPOV, E.P. Y BERTERO, V.V. (1983). Local bond stress-slip relationships of deformed bars under generalized excitations. Technical Report 83/23. University of California, Berkeley.
- EUROCODE 2 (1992). *Design of Concrete Structures- Part 1: General Rules and Rules for Buildings*, CEN (Comité Européen de Normalisation), Brussels. 274pp.
- FANTILLI, A.P., FERRETTI, D., IORI, I. Y VALLINI, P. (1998). Flexural deformability of reinforced concrete beams. *ASCE Journal of Structural Engineering*, V. 124, No. 9, pp. 1041-49.
- GUPTA, A.K. Y MAESTRINI, S.R. (1990). Tension-stiffness model for reinforced-concrete bars. *ASCE Journal of Structural Engineering*, V. 116, No. 3, pp. 769-90.
- LEE, G.Y. Y KIM, W. (2009). Cracking and tension stiffening behaviour of high-strength concrete tension members subjected to axial load. *Advances in Structural Engineering*, V. 12, No. 2, pp. 127-37.
- RUSSO, G. Y ROMANO, F. (1992). Cracking response of RC members subjected to uniaxial tension. *ASCE Journal of Structural Engineering*, V. 118, No. 5, pp. 1172-90.
- STRAMANDINOLI, R.S.B. Y LA ROVERE, H.L. (2008). An efficient tension-stiffening model for nonlinear analysis of reinforced concrete members. *Engineering Structures*, V. 30, No. 7, pp. 2069-80.
- TORRES, LL., LÓPEZ-ALMANSA, F. Y BOZZO, L.M. (2004). Tension-stiffening model for cracked flexural concrete members. *ASCE Journal of Structural Engineering*, V. 130, No. 8, pp. 1242-51.
- WU, H.Q. Y GILBERT, R.I. (2009). Modeling short-term tension stiffening in reinforced concrete prisms using a continuum-based finite element model. *Engineering Structures*, V. 31, No. 10, pp. 2380-91.
- YANKELEVSKY, D.Z., JABAREEN M. Y ABUTBUL, A.D. (2008). One-dimensional analysis of tension stiffening in reinforced concrete with discrete cracks. *Engineering Structures*, V. 30, No. 1, pp. 206-17.

## **Analytical Study of Low-Grade Concrete Beams Strengthened in Flexure with Textile Reinforced Mortar**

**P. Larrinaga,**

Unidad de Construcción, TECNALIA, España.

**J.T. San-José,**

Dpto. Ing. Minera y Met. y Ciencia Materiales, ETSI Bilbao, Universidad del País Vasco - Unidad de Construcción, TECNALIA, España.

**L. Garmendia, D. García, R. San-Mateos, J. Díez**

Unidad de Construcción, TECNALIA, España.

### **ABSTRACT**

During the last years several projects and studies have improved the knowledge about Textile Reinforced Mortar (TRM) technology. TRM has already been used in strengthening masonry structural elements such as walls or arches and even concrete pillars through confinement, situations where the use of externally bonded organic composites, such as FRP, have presented some drawbacks. One of these disadvantages could be the incompatibility with low-performance concretes. Several structures were erected when there was a considerable shortage in best practices and material knowledge, and the building standards were not yet fully developed, especially during the first half of the 20<sup>th</sup> century. The adherence features achieved by organic binders does not suit with low-performance concrete surfaces and could cause the debonding of FRP laminates or the pulling off concrete substrate when the interface forces reach critical values. Besides, organic binders present problems in moist or chemical environments showing an adherence shortage.

Following this scope, this paper presents the use of TRM in flexural strengthening of low-performance RC beams. This innovative material replaces the use of organic binders by cement based matrix, a partial solution for above mentioned lack of full compatibility between ancient concrete and externally bonded strengthening solution. In addition, TRM presents more advantages as: fire resistance, durability and some reversibility.

This document includes the study of TRM properties by pure tensile test and its effect in flexural retrofitting of 6 beams made of low compressive strength concrete (17MPa). The results obtained in the different tests are checked by means of a simple analytical model based on information compiled from the bibliography.

### **1. INTRODUCTION**

There is an increasing need to rehabilitate or upgrade the existing stock of housing. It is estimated that about 16% of all housing (128,700) is currently in need of rehabilitation in the Basque Country, an autonomous Northern Region in Spain, with over 2 million inhabitants (Basque Government 2009). Changes in functionality, mechanical and

environmental damage, more stringent design requirements, errors in the original design and construction process, and the age of the concrete are some of the factors that explain this necessity. Strengthening traditional techniques or FRP systems applied in low-grade concretes can present some drawbacks which reduce the effectiveness of the strengthening system. Textile Reinforced Mortar, an innovative composite formed by the union of textiles and inorganic matrices, is viewed as a real technique for low-grade concretes.

Over recent years, the research community has considered the use of textiles as a reinforcement core in cement-based products, both in new constructions and in rehabilitation. In fact, numerous research projects have focused their efforts on TRM in the rehabilitation field, especially with regard to masonry (Garmendia 2010) and concrete elements. Fire protection, ease of installation, applicability in several surfaces, the low cost of mortar, compatibility with moist surfaces, vapour permeability and no hazardous emissions are some of the features which make cementitious composites attractive alternatives to FRP solutions. Despite the number of studies on the use of TRM in the upgrading of concrete elements is still limited, interesting works in confinement (Bournas et al. 2008), shear (Triantafillou and Papanicolau 2006) and flexural strengthening have demonstrated the effectiveness of the TRM system applied to concrete structures.

The main output of present study was to show an overview of the behaviour of TRM flexural strengthening in one-third scale low-performance RC beams. Firstly the TRM is subjected to pure tensile load. Secondly, by a means of a brief experimental campaign the strengthening effect of TRM is observed. And finally, the experimental data are compared with the results obtained analytically.

## 2. TEXTILE REINFORCED MORTAR

Cementitious materials are stiff and strong materials, but they are characterized by a low tensile strength and a brittle behaviour. A ductile cement matrix composite with an increased tensile strength can be obtained by adding a continuous fibre structure. In order to achieve a monolithic composite the internal reinforcement has to present a suitable shape, such as fibre textiles, which allow an optimum interaction with the mortar matrix.

In the present study two different materials were used as strengthening material: basalt and carbon. The fibre mechanical properties, as given by the producer, are described in Table 1.

Material	Tensile Strength [MPa]	Failure Strain [%]	Young's Modulus [GPa]
Basalt	3080	3.15	90
Carbon	3500	1.45	240

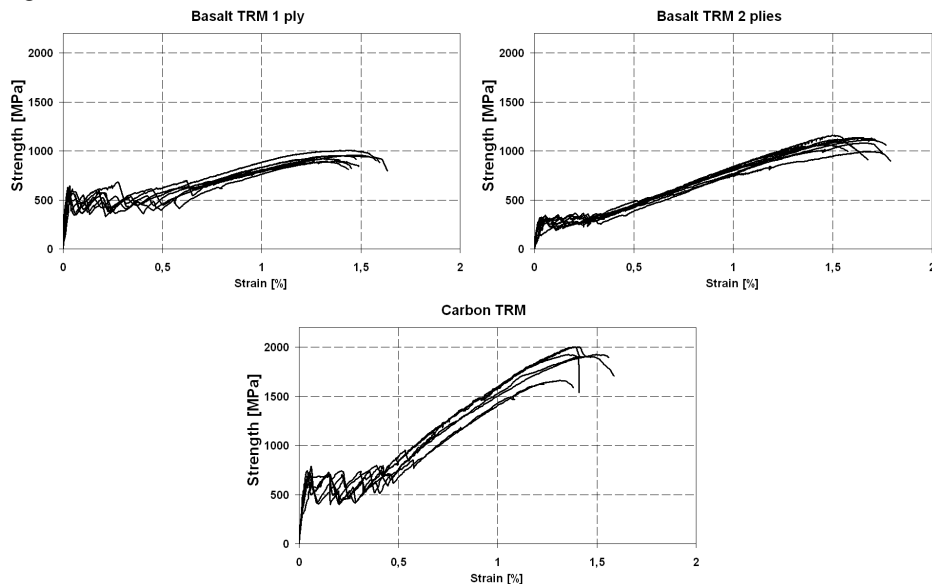
**Table 1. Fibre materials mechanical properties.**

The cementitious mortar used as matrix material was designed looking for a good adherence with the fibres as well as concrete substrate. In addition, the organic resin



content was below 4% in weight in order to enhance its fire protection. After 28-day curing, 40x40x160mm prisms were tested to determine the mechanical properties. Compressive and flexural strength were 20 and 7.2MPa respectively.

Pure tensile test on the TRM composite were performed. Twenty one samples of dimensions 10x100x600mm were cast and tested after 28-day curing. Three combinations were tested according to the internal reinforcement: one and two basalt plies and one ply for the carbon TRM. Specimens were placed in a tensile loading frame (100kN electro-hydraulic programmable universal testing machine). Load was applied under a displacement rate of 0.5mm/min. The average strain of the third central part of the specimen was measured by means of two LVDTs. The behaviour of the seven specimens of each combination is observed in the stress-strain graphics displayed in Figure 1.



**Fig. 1. Stress-Strain graphics. Basalt 1-ply, basalt 2-plyes and carbon.**

Three stages can be distinguished. The initial branch represents the behaviour in pure tensile of the mortar. This stage is linear elastic and fibres and matrix can be assumed to work perfectly together. As the mortar presents a low tensile strain, cracks will occur. During the second stage the crack pattern is developed. The form of this part is clearly influenced by the reinforcement material, its shape, manufacturing process and amount of fibres. Once the matrix is fully cracked, only the fibres contribute to the strength and the stiffness of the material in the last stage.

### 3. FLEXURAL STRENGTHENING CAMPAIGN

#### 3.1 Design of lab scale beams

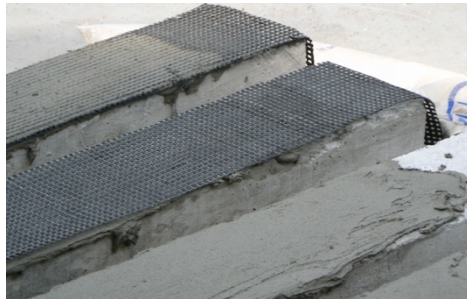
The dimensions of the beams were set to a width of 0.15m, a height of 0.3m and a span of 1.4m. The longitudinal steel reinforcement consisted of 2 bars with a diameter of 5mm. In order to prevent shear failure, Ø5mm stirrups had to be placed every 10cm. The mechanical characteristics of low-grade concretes were simulated in this study, thus, both constituent materials were chosen carefully.

The concrete used for the beams was mixed in following proportions per cubic metre: Portland type II 42.5 Cement: 210kg; Water: 120l; Sand: 1200kg; Gravel: 750kg; Super plasticizer: 1.3l.

The compressive strength was obtained by means of Ø150x300mm concrete cylinders manufactured the same days the beams were casted. The average compressive strength after 28 days curing according to UNE-EN-83303/04 was 17MPa. On the other hand the steel reinforcement was formed by ribbed bars of B500T cold-drawn steel. This election tries to simulate the brittleness of corroded steel. The obtained steel characteristics are: Yield stress: 570MPa; Rupture stress: 610MPa; Young Modulus: 200GPa.

#### 3.2 Specimens strengthening

In total 6 beams were strengthened: three combinations of two specimens each one. The combinations were: 1 and 2 layers basalt TRM, and one layer carbon TRM. Two additional beams were kept to test as reference specimens.



**Fig 2. Strengthening process.**

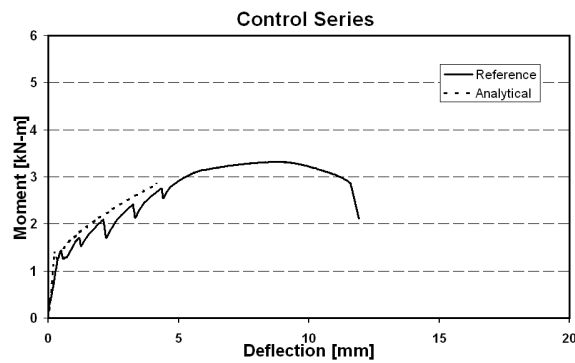
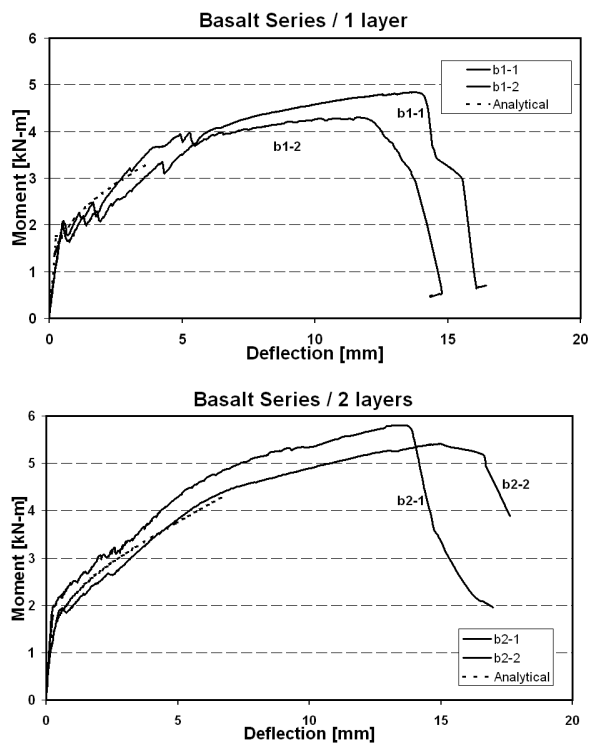
To enhance the adherence between mortar and concrete the tensile surface of each beam was roughened by bush-hammering.

Dust produced during the process was removed using a vacuum cleaner, after that, the treated surface was humidified. Then a layer of mortar (4-5mm) was applied with a trowel. After that, the textile was immersed in the fresh mortar using two specific tools

The roller stretched smoothly the textile preventing possible waves; and the brush spread uniformly the mortar over the fibre mesh. The textile was covered with a similar mortar layer. If new textile was required the process continued without any modification.

#### 3.3 Experimental results

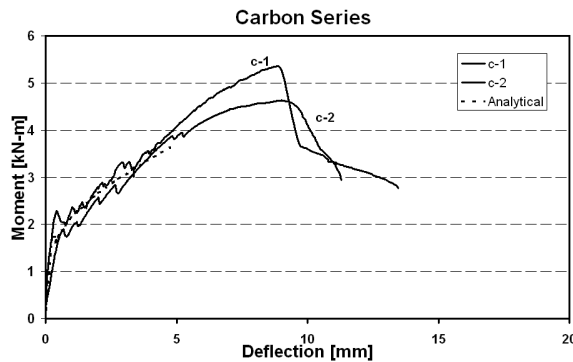
All beams described above were tested in four-point bending. Deflection was measured using a LVDT placed in the centre of the span. In Figures 3, 4 and 5 the dotted line represents the analytically calculated load-displacement curve, whereas the full line is the experimental one. The calculated and experimental curves show good comparison.

Reference Beam**Fig. 3. Moment-deflection curve of one reference beam**Beam strengthened with one and two layers of Basalt TRM**Fig. 4. Moment-deflection curve of beams strengthened with one and two layers of basalt TRM**

The bearing capacity of the strengthened beams was increased in both combinations, 36.5% in the case of one basalt layer and 67% when the TRM included two basalt plies. The ductility of the beams was also increased.

The calculated and experimental curves show good comparison.

*Beam strengthened with one layer of Carbon TRM*



**Fig. 5. Moment-deflection curve of beams strengthened with one layer of basalt TRM**

Again it is observed that the cracking moment and the steel yield moment (49%) were higher than the reference values.

However, the ductility of the beams was not improved. The maximum moment presented the same deflection in both carbon strengthened beams and reference beam.

#### 4. CONCLUSIONS

The effect of Textile Reinforced Mortar in flexural strengthening of low-grade RC beams has been analyzed in this study. The test results for 6 beams have been presented. TRM composite is effective for strengthening one-third-scale low performance RC beams. Under flexural loads, the strengthened beams increased their load-bearing capacity. Moreover, the analytical model used by the authors shows good agreement with the experimental results.

Future works should consider using different textiles and configurations of the strengthening. An immediate action is to test Textile Reinforced Mortar in full-scale beams.

#### ACKNOWLEDGEMENTS

The authors would thank to Orion Reparaciones Estructurales and Bikain Morteros y Revocos for the support given to this project. The financial contribution of the Regional Biscay Government (Birgaitek Project, DFB-7/12/TK/2009/10) and the Foundation Iñaki Goenaga with its scholarship programme is also acknowledged by the authors.

#### REFERENCES

- BASQUE GOVERNMENT (2009). *La actividad de la rehabilitación en la CAV*. Departamento de Vivienda, Obras Públicas y Transportes.
- GARMENDIA, L. (2010). *Rehabilitation of masonry arches by a compatible and minimally invasive strengthening system*. Doctoral Thesis. Department of Materials, University of the Basque Country, Spain.
- BOURNAS, D., LONTOU P., PAPANICOLAOU C., TRIANTAFILLOU T. (2007). Textile-Reinforced Mortar versus Fiber-Reinforced Polymer confinement in reinforced Concrete columns. *ACI Structural Journal*, Vol. 104, Núm. 6, pp. 740-748.
- TRIANAFILLOU T., PAPANICOLAOU C. (2006) Shear strengthening of reinforced concrete members with Textile Reinforced Mortar (TRM) jackets. *Materials and Structures*, Vol. 39, 2006, pp. 93-103.

## **Comportamiento a flexión de paneles sándwich conectados transversalmente por sus pieles: con y sin fibra.**

**F. M. Castro Visos, A. J. Sánchez Rojo, J.F. Monsalve Cano, C. Paulotto**  
Centro Tecnológico ACCIONA Infraestructura S.A. Madrid.

### **RESUMEN**

Una de las tipologías más empleadas y con gran interés en la construcción con materiales compuestos es el sándwich debido a la versatilidad que aporta. Los sándwich permiten aumentar la rigidez de los paneles reduciendo el peso considerablemente. No obstante, presenta algunas problemáticas asociadas a la resistencia a cortante y a las estabilidades locales de las estructuras con dicha tipología. Con el fin de mejorar sus prestaciones se ha diseñado y adoptado estratégicamente una conexión piel-núcleo-piel que ha permitido aumentar considerablemente sus propiedades mecánicas. El principio de esta estrategia es la creación de canales que unan las dos pieles opuestas y que pasen a través del núcleo. Si estas uniones se distribuyen y se orientan óptimamente, como resultado se obtendrá un mejor comportamiento, incrementando su utilidad en aplicaciones diversas en obra civil e infraestructuras como tipo vigas de puentes, pasarelas peatonales, divisiones verticales (no estructurales), forjados y prelosas para puentes.

### **1. INTRODUCCIÓN**

Actualmente se están llevando a cabo diversas acciones para la introducción de los materiales compuestos dentro del sector de la construcción debido a las grandes ventajas que aportan, sobre todo en la reducción del peso final de las estructuras y en la eliminación o reducción de las operaciones de mantenimiento.

Con el objetivo de reducir todavía más el peso final de estos materiales generalmente se utilizan estructuras tipos sándwich, debido a su gran versatilidad y a que en función del tipo de núcleo se pueden incrementar sus propiedades aislantes. La utilización de los núcleos de poliuretano tradicionales llevan asociados limitaciones en cuanto a esfuerzos a cortante.

Diversos investigadores han explicado y demostrado las ventajas de los sándwich en la ingeniería como (Henaó et al. 2009, Reis et al. 2007, Vinson 1999, Zenkert 1997) en la que estudian el comportamiento de los paneles sándwich a flexión, a compresión y a cortante; combinación con diferentes materiales, cálculo de las propiedades de un sándwich con modelación de elementos finitos, entre otros.

En este artículo se lleva a cabo un estudio para incrementar la resistencia a cortante mediante la utilización de diferentes formas de interconexión de las telas e introducción

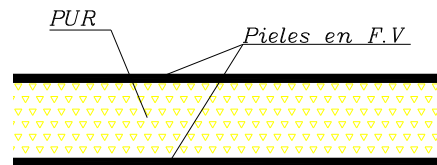
de refuerzos dentro de los núcleos. Para ello se utilizaron sándwich compuestos por núcleos de poliuretano (PUR), fibra de vidrio (F.V) y resina epoxi de baja viscosidad.

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

### 2.1 Definición de las probetas

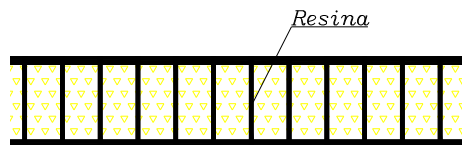
Se han diseñado dos núcleos de poliuretano reforzados que se compararon con el núcleo estándar de poliuretano. A continuación se detallan las características de los diferentes núcleos utilizados y la nomenclatura de los mismos.

**Núcleo estándar:** formado por dos núcleos estándar de poliuretano de  $70 \text{ kg/m}^3$  y  $40 \text{ kg/m}^3$  de densidad, sobre el cual no se ha realizado ningún tipo de modificación, ver Fig 1.



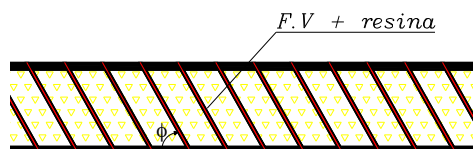
**Fig 1. Núcleo estándar.**

**Núcleo perforado:** formado por un núcleo estándar de PUR de  $70 \text{ kg/m}^3$  sobre el cual se han realizado diversas perforaciones pasantes en forma de cuadrícula con una separación entre ellas de  $5 \text{ cm}$  y un diámetro interno de  $5 \text{ mm}$ . De esta forma se tiene una perforación por cada  $25 \text{ cm}^2$  de núcleo. La perforación sobre el núcleo se realiza mediante de un taladro tradicional, ver Fig 2.



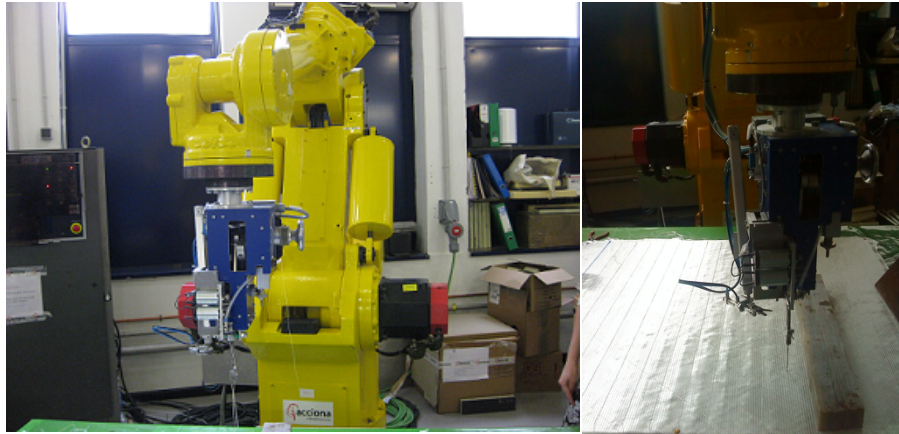
**Fig 2. Núcleo perforado.**

**Núcleo cosido:** formado por un núcleo estándar de PUR de  $35 \text{ kg/m}^3$  sobre el cual se ha llevado a cabo un proceso de cosido utilizando hilo de F.V y una tela de F.V con orientación  $0/90$  y un gramaje de  $300 \text{ gr/m}^2$ , ver Fig 3.



**Fig 3. Núcleo cosido.**

Para la realización de estos núcleos se utilizó un robot formado por un brazo articulado y un cabezal de cosido que permite llevar a cabo la elaboración de estos núcleos utilizando diferentes ángulos de entrada de los hilos de F.V y diferente separaciones de cosido. De esta forma, se permite, realizar un gran número de combinaciones de cosido y ángulos de entrada de la fibra. En la Fig 4 se presenta el robot utilizado para la realización de estos núcleos.



**Fig 4. Robot utilizado para el cosido de los núcleos (izq), robot cosiendo (der).**

Para incrementar la resistencia interlaminar piel-núcleo-piel se coloca una tela de F.V por cada uno de los laterales del PUR.

Se han realizado dos probetas diferentes de este tipo de núcleo, según su ángulo de entrada, 75° y 45°. Los dos tienen una separación de cosido de 30 mm.

## **2.2 Fabricación de las probetas.**

La fabricación de las probetas se ha llevado mediante el proceso de infusión debido a que es el método que garantiza la mayor reproducibilidad de las probetas, controlar con mayor exactitud la cantidad de resina de cada pieza y el correcto llenado de las perforaciones realizadas en los núcleos de PUR.

Primero se realizaron piezas de 1 m<sup>2</sup> y a partir de éstas se extrajeron probetas de 350 mm x 90 mm, utilizadas para la realización de los ensayos mecánicos.

Todas las piezas ensayadas tienen la siguiente composición.

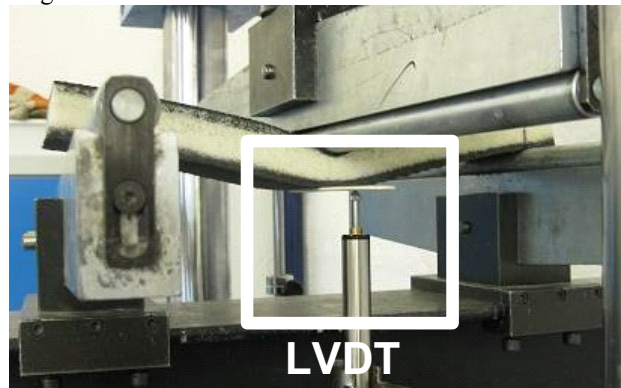
- Núcleo de PUR (3 cm de espesor) según la descripción del punto 2.1
- 1 tela de F.V 0/90 de 300 gr/m<sup>2</sup> y 2 telas de F.V 0/90 de 800 gr/m<sup>2</sup> para cada una de las pieles del núcleo.

## **3. RESULTADOS OBTENIDOS.**

Se utilizó el ensayo de flexión a en 3 puntos para determinar la variación de las propiedades mecánicas de las estructuras tipo sándwich descritas en el apartado 2.1.

Estos ensayos se llevaron a cabo siguiendo la norma ASTM C393-00: “Standard test method for flexural properties of sandwich constructions”.

Para la realización de los ensayos se utilizaron probetas de 350 mm de largo, por 90 mm de ancho y un espesor de 33 mm. El ensayo a flexión se llevó a cabo con una luz de 200 mm. Todos los ensayos se realizaron utilizando una máquina universal de ensayos con una velocidad de desplazamiento del cabezal de 4 mm/min. El valor de la carga se extrajo de la máquina de ensayos mientras que la flecha se obtuvo a través de un sensor de desplazamiento (LDVT) ubicado en parte central inferior de la probeta, tal como se puede ver en la Fig 5.



**Fig 5. LDVT utilizado para medir desplazamiento.**

Como se observa en la Fig 6 se detectan diferentes modos de fallo en función del tipo de núcleo empleado. El modo de fallo de los paneles con núcleo perforado y cosido se produce por cortante y, el correspondiente al núcleo estándar es un fallo puntual, pandeo local, en la piel superior de la fibra de vidrio.



**Fig 6. Modos de falla de los núcleos: estándar (izq), perforado (centro) y cosido (der).**

Con los datos obtenidos en los ensayos se realiza la siguiente gráfica comparativa donde se puede apreciar cómo el material compuesto fabricado con el núcleo de PUR perforado se comporta mejor que las demás soluciones, ya que obtiene el valor más alto de carga, aumentando su resistencia en un 30%.



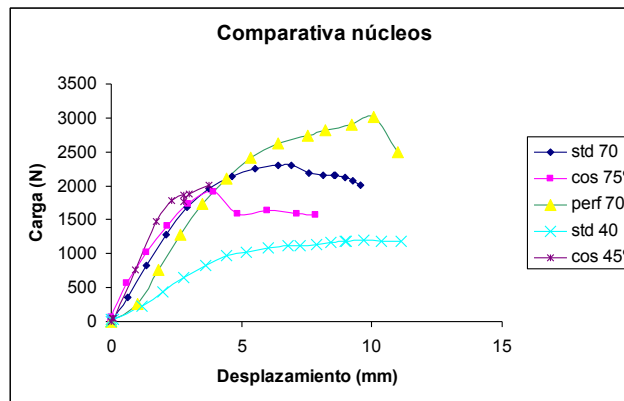


Fig 7. Valores de flexión para los sándwich ensayados.

También se comprueba cómo el núcleo cosido incrementa su resistencia aproximadamente, en un 40% frente al núcleo estándar de igual densidad (std 40).

Con todos los parámetros ensayados en este estudio se puede determinar el mejor núcleo en función de la propiedad que se desee en cada momento y será de gran utilidad para su elección en las aplicaciones finales. Los resultados pueden sustentarse en:

- **Coste:** el sándwich más económico es el que se realiza con núcleo de PUR estándar de 70 kg/m<sup>3</sup>.
- **Resistencia:** El sándwich con núcleo perforado de 70 kg/m<sup>3</sup> ofrece la mayor carga última de todos.
- **Rigidez:** El sándwich con núcleo cosido es el mejor cuando se busca un núcleo con alta rigidez, ya que reduce notablemente las flechas.
- **Peso:** El sándwich con núcleo estándar es el más ligero de todos, seleccionándose el de mayor o menor densidad en función de las propiedades deseadas.
- **Pandeo local:** Debido a la conexión piel-núcleo-piel, mediante fibra y resina o solo resina, el modo de falla “face wrinkling” o delaminación de pieles desaparece, es decir, la longitud de pandeo de las pieles se reduce y por tanto impide que se despeguen del núcleo y permita desarrollar más carga.

La realización de este ensayo permitió la selección de los núcleos más adecuados para cada una de las zonas de la pasarela peatonal construida en el 2010 por ACCIONA Infraestructuras e instalada en Isla de La Palma (Canarias). La pasarela está formada íntegramente con fibra de vidrio, carbono, resina epoxi y núcleo de PUR. Tiene 24 m de luz y 2.7 m de ancho. Con la introducción de estos núcleos se consiguió un incremento de las propiedades sin tener que recurrir al incremento del espesor final de la pieza ni a otros tipos de núcleos.



**Fig 8. Pasarela de La Palma.**

#### **4. CONCLUSIONES**

En este estudio se ha llevado a cabo una comparativa de núcleos de PUR modificados en ACCIONA Infraestructuras, núcleos estándar frente a núcleos cosidos y núcleos perforados.

Se ha determinado cómo el núcleo perforado sin refuerzo de F.V es el que presenta una mayor resistencia a cortante, mientras que el núcleo cosido incrementa sustancialmente la rigidez a flexión, la inclusión de estas modificaciones en el núcleo eliminan el “face wrinkling” y como resultado obtener en el panel sándwich mayores prestaciones.

Este estudio permitió elegir el núcleo más adecuado para la ejecución de la viga que ACCIONA Infraestructuras construyó en 2010 para el puente peatonal en la Isla de La Palma (Canarias).

#### **REFERENCIAS**

- HENAO, A, CARRERA, M., MIRAVETE, A. Y CASTEJON, L. (2009). Mechanical performance of through-thickness tufted sandwich structures. *Composite Structures*, 92(9), pp. 2052-2059.
- REIS, E. Y RIZKALLA, S. (2008). Material characteristics of 3-D FRP sandwich panels en *Construct build mater*, 22(6), pp. 1009-1018.
- VINSON, J. (1999). *The behavior of sandwich structures of isotropic and composite materials*. Technomic Publishing Company, Inc.
- ZENKERT, D. (1997). *The Handbook of Sandwich Construction*. Engineering Materials Advisory Services Ltd.
- ASTM C 393/C 393M - 06. Standard test method for flexural properties of sandwich constructions. En *American Society for Testing and Materials, Annual Book for ASTM Standard*.

## **Proyecto COMPOSPAN. Diseño de puente en materiales compuestos. Definición de prototipo a escala y su ensayo**

**A. Chiminelli, M.A. Jiménez, A. Escolán,**

Centro de Simulación Computacional, Instituto Tecnológico de Aragón, España.

**J.E. Herrero, L. Martín-Tereso,**

Ferrovial-Agromán, España.

**J.P. Gutiérrez,**

Instituto de CC Eduardo Torroja – CSIC de Madrid, España.

**M. Sastre**

Eurofiber S.L., España.

e-mail: [achiminelli@ita.es](mailto:achiminelli@ita.es)

### **RESUMEN**

Pese a que existen actualmente numerosas referencias sobre la utilización de materiales compuestos en puentes peatonales y carreteros, en soluciones constructivas donde se los emplea para resolver gran parte de la superestructura sigue siendo usual el intentar realizar una validación experimental de los diseños, a fin de comprobar que su comportamiento estructural es el esperado. Dado el tamaño de estas estructuras y las implicaciones que tendría el intentar analizar un tramo representativo de dimensiones reales, suele proponerse la realización de ensayos sobre prototipos a escala que puedan ejecutarse a nivel de laboratorio. La definición del escalado de los prototipos y los ensayos suele presentar cierta complejidad, especialmente para estos materiales debido a la propia estructura de los laminados en términos de refuerzos y apilamientos.

La presente contribución describe como se ha abordado la validación experimental de la solución constructiva desarrollada dentro del marco del proyecto COMPOSPAN en relación a la definición del prototipo a escala y su ensayo.

### **1. INTRODUCCIÓN**

El proyecto COMPOSPAN ha sido ejecutado entre 2008 y 2011 bajo la dirección de FERROVIAL-AGROMÁN. El INSTITUTO TECNOLÓGICO DE ARAGÓN ha participado en el mismo como socio tecnológico (encargado de la mayor parte de las actividades de cálculo y diseño y de las caracterizaciones experimentales tanto a nivel de materiales como a nivel de subestructuras) junto a EUROFIBER (encargada de la fabricación de probetas y del prototipo a escala) y el INSTITUTO EDUARDO TORROJA (responsable de la ejecución del ensayo del prototipo). El proyecto ha contado con financiación del Centro para el Desarrollo Tecnológico Industrial (CDTI).

El objetivo principal del proyecto ha sido el diseño de un puente carretero de gran luz con estructura portante primaria en materiales compuestos, especialmente adecuada

para trabajar en zonas ambientalmente agresivas. En este sentido, pese a que el proyecto ha permitido analizar soluciones constructivas que podrían aplicarse con cierta generalidad, el mismo se ha ejecutado teniendo en cuenta una obra concreta: el puente carretero de 35 m de luz proyectado para unir los dos diques que integran la dársena de protección del nuevo puerto marítimo de Ciudadela (Menorca), obra adjudicada a FERROVIAL-AGROMAN. El ajuste del puente a las circunstancias reales de la obra condicionó positivamente el desarrollo del proyecto, obligando a resolver los problemas de diseño con sentido práctico. En cuanto a su ejecución, el proyecto ha abarcado entre otras las siguientes fases:

- Prediseño: generación y valoración técnico-económica de distintas soluciones constructivas; selección de la solución constructiva que mejor respondería a los objetivos del proyecto; optimización de los parámetros básicos de diseño.
- Diseño definitivo: caracterización de materiales; análisis numérico (MEF) completo del comportamiento de la estructura abarcando el estudio de inestabilidades; diseño, cálculo y comprobación de todos los elementos estructurales del puente optimizando el uso de los materiales.
- Diseño, fabricación y ensayo de un prototipo a escala: comprobación de la solución constructiva mediante el ensayo de un modelo a escala 1:4.

Tal y como se mencionó, pese a que existen actualmente numerosas referencias de la utilización de materiales compuestos en puentes peatonales y carreteros (Sugar Grove, Tom's Creek, puente de la Autovía del Cantábrico), en soluciones constructivas donde conforman parte de la estructura portante primaria sigue siendo usual la realización ensayos de validación a nivel de estructura completa, a fin de corroborar experimentalmente su respuesta. Este tipo de validación ha sido contemplada dentro del proyecto COMPOSPAN a nivel de prototipo a escala. En este sentido, el presente artículo describe específicamente el diseño realizado de dicho prototipo y su ensayo.

## **2. DESCRIPCIÓN GENERAL DE LA SOLUCIÓN CONSTRUCTIVA**

El análisis realizado durante la primera fase del proyecto llevó a las siguientes conclusiones respecto al diseño:

- Viga a flexión biapoyada, con los materiales emplazados en las posiciones y orientaciones que permiten su mejor aprovechamiento. Se descartaron diseños en celosías ó bandas tesas para evitar las complejidades que supone el diseño de nudos, así como los arcos por la menor eficiencia de los composites a compresión en comparación con el hormigón.
- Sección constante de espesor variable y máximo canto. Estos materiales permiten gran libertad de formas, pero formas complejas aumentan los costes de los moldes. Por esto, se decidió emplear una sección recta constante procurando optimizar los espesores de cada sección. La optimización económica con unos materiales más caros que los habituales lleva a maximizar el canto, especialmente si se dimensiona por rigidez. Como resultado de la segunda fase del proyecto, se obtuvo un diseño de puente definitivo híbrido hormigón/composite con la siguiente estructura:

- **Viga principal inferior.**- Íntegramente definida en materiales compuestos con una configuración de refuerzos híbrida, combinando tejidos de fibra de vidrio y fibra de carbono con una matriz viniléster.

**Almas.** Configuración tipo sándwich, con núcleos de espuma de PET y pieles de tejidos de fibra de vidrio biaxiales y cuatriaxiales.

**Ala Inferior.** En el ala inferior se juntan las pieles de los paneles sándwich de las almas al desaparecer las espumas, generándose un laminado monolítico. Este laminado está conformado por tejidos de fibra de vidrio biaxiales y cuatriaxiales y tejidos de fibra de carbono unidireccionales.

**Alas Superiores.** Laminado monolítico con tejidos de refuerzo de fibra de vidrio biaxiales, cuatriaxiales y unidireccionales.

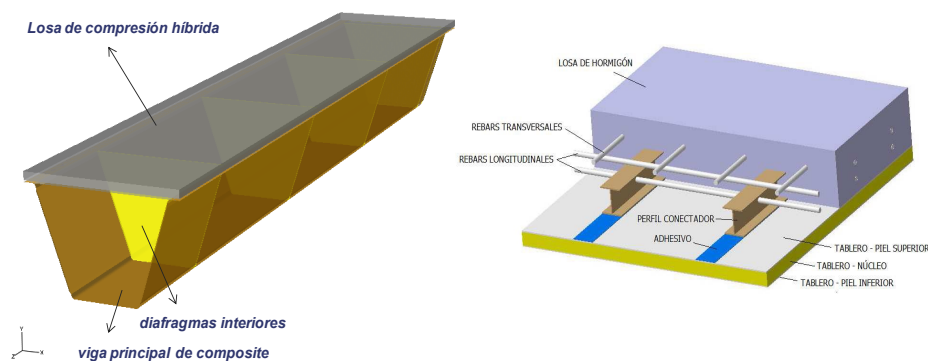
Las transiciones de los refuerzos entre las almas y las alas han sido específicamente diseñadas para asegurar una correcta transmisión de los esfuerzos en la viga.

- **Diafragmas interiores.**- Paneles tipo sándwich definidos a partir espumas PET para los núcleos y pieles de tejidos de fibra de vidrio cuatriaxiales.

- **Losa híbrida hormigón-composite superior.**- Constituida por:

**Prelosa.** Tablero de materiales compuestos con configuración tipo sándwich. Piel fabricada a partir de resina viniléster y tejidos de refuerzo de fibra de vidrio cuatriaxiales y unidireccionales. El núcleo es de espumas de PET y PVC.

**Losa de hormigón superior reforzada con barras de fibra de vidrio (GFRP),** una serie de perfiles conectadores de composite embebidos (fabricados a partir de la misma resina anterior y tejidos de refuerzo de fibra de vidrio cuatriaxiales) para la unión entre la prelosa y la losa, y una serie de pletinas que refuerzan transversalmente la losa y sirven como posicionadores para las barras.



**Fig. 1. Estructura del puente definitivo (izq) y diseño de losa híbrida hormigón-composite (dcha).**

### 3. DEFINICIÓN DEL PROTOTIPO A ESCALA

El escalado se ha realizado aplicando un factor 1:4 a toda la estructura (incluyendo los espesores), salvo en la zona de los apoyos donde por motivos constructivos se ha mantenido el espesor de los diafragmas de hormigón de los extremos. Esto permite mantener la relación de esbeltez del prototipo respecto a la del puente real (idealmente, esto mantendría el comportamiento frente a inestabilidades) y, mediante un adecuado escalado de las cargas, también permite obtener campos de tensiones equivalentes en ambas estructuras (escalada y sin escalar).

El escalado de la losa de hormigón ha generado un espesor final de la misma de 44 mm, con las consecuentes complicaciones constructivas que supone la fabricación de una losa tan delgada. En este sentido, los conectadores han podido reducirse adecuadamente, pero no ha sido posible hacer lo mismo con la armadura de refuerzo de GFRP, dado que no existe disponibilidad de las mismas para los diámetros requeridos por el escalado. Esta limitación ha sido salvada empleando para el prototipo un mallazo de acero con similar aporte en términos de refuerzo. Independientemente de esto, dado que la armadura se ha dimensionado por cuantías mínimas (la losa trabaja principalmente a compresión) y considerando la ubicación de las mismas en la sección de la estructura, el trabajo de la misma no resulta ser estructuralmente determinante.

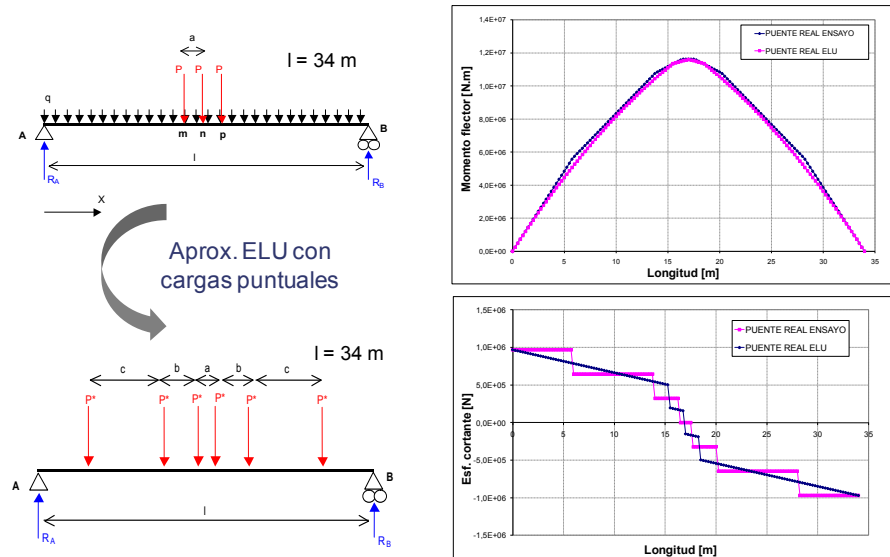
Respecto al escalado de los espesores en las partes fabricadas con composites, éste presenta cierta complejidad asociada a la propia estructura laminar de estos materiales. Estrictamente, sólo sería posible realizar el escalado propuesto reduciendo a un cuarto el número de capas en toda la estructura para cada tipología de refuerzo. Lógicamente, la solución constructiva propuesta, optimizada en términos de espesores conforme al criterio de flecha máxima admisible para cargas de estado límite de servicio (ELS) y a las envolventes de momentos flectores y de esfuerzos cortantes para cargas de estados límite últimos (ELU), no presenta cantidades de capas de refuerzo múltiples de cuatro en todas las zonas. Desde este punto de vista, ha sido necesario redefinir la configuración de los apilamientos de los refuerzos de todos los componentes de materiales compuestos de la estructura. Esto se ha realizado aproximando la solución resultante de la fase de diseño definitivo con una estructura similar en donde en algunos casos los refuerzos que no tenían asociados un número de capas múltiplo de cuatro se han incrementado hasta conseguir esta condición, y en otros casos el número de capas se ha reducido hasta alcanzar este mismo condicionante compensando los incrementos anteriores. Así, se ha conseguido una estructura a escalar muy similar a la estructura original tanto en términos de rigidez como en relación a la distribución de esfuerzos que se generan en la misma y a los modos de fallo que predicen las simulaciones. Desde este punto de vista, la multitud de capas resultantes en el dimensionamiento (102 capas) permitió el ajuste a múltiplos de 4 sin afectar demasiado a la optimización obtenida.

#### **4. DEFINICIÓN DEL ENSAYO - ESCALADO DE CARGAS**

A partir del escalado de la estructura, la definición de cargas para el ensayo se ha realizado en base al criterio de igualdad de tensiones entre la estructura escalada y la sin escalar para el caso de carga de ELU con la carga vehicular centrada. Dicha actividad se ha realizado en dos fases:

- Definición de la distribución/localización de cargas (seis cargas puntuales de idéntico valor, a fin de utilizar una única central hidráulica durante el ensayo) para obtener una

distribución de momentos flectores y esfuerzos cortantes similar a la que se genera para el caso de ELU con carga vehicular centrada.



**Fig. 2. Aproximación de cargas de ELU con cargas puntuales.**

En esta fase no se consideraron los efectos del escalado, sólo se ha intentado aproximar los diagramas de momentos flectores y cortantes generados con la combinación de cargas puntuales y distribuidas asociadas al caso de ELU mencionado a partir de seis cargas puntuales. El análisis se ha realizado por lo tanto para el puente escala 1:1.

- Definición del escalado de cargas asociado al escalado geométrico del prototipo.

Concretamente, el escalado de las cargas puntuales para conseguir la igualdad de tensiones debe realizarse, según se explica en la “figura 4”, aplicando un factor de 1/16.

$$\left. \begin{aligned} \text{a) } \sigma_y \Big|_{\text{real}} &= \sigma_y \Big|_{\text{prototipo}} \\ \sigma_y &= \frac{M_T}{I} y \end{aligned} \right\} \begin{aligned} \text{b) } \left( \frac{P^* L}{4} \right) \frac{y_{\text{real}}}{I_{\text{real}}} \Big|_{\text{real}} &= \left( \frac{P_e (L/4)}{4} \right) \frac{y_{\text{prototipo}}}{I_{\text{prototipo}}} \Big|_{\text{prototipo}} \\ \text{c) } P_e &= 4kP^*; \quad \text{siendo } k = \frac{y_{\text{real}}}{y_{\text{prototipo}}} \frac{I_{\text{prototipo}}}{I_{\text{real}}} = \frac{1}{4^3} \end{aligned}$$

$$P_e = \frac{P^*}{4^2}$$

$M_T$ : Momento flector generado por la carga,  $I$ : inercia de la sección,  $y$ : distancia a la línea neutra donde se evalúan las tensiones,  $L$ : longitud de la viga,  $P_e$ : carga puntual para la viga escalada (prototipo),  $P^*$ : carga puntual para la viga real (escala 1:1)

**Fig. 3. Escalado de cargas puntuales.**

Respecto a las cargas de peso propio, al reducirse todo el puente geométricamente en una escala 1:4, esta se reduce 64 ( $4^3$ ) veces. A la hora de intentar generar una situación

tensional equivalente a la provocada por estas cargas, mediante un razonamiento similar al anterior, se concluye que para alcanzar dicha situación las cargas volumétricas deberían incrementarse en un factor 4. En el ensayo, esta carga adicional se aplicó a través de los propios actuadores (pre-carga inicial adicional igual a tres veces la carga de peso propio del prototipo), a fin de compensar este fenómeno de escalado.

## 5. ENSAYO DEL PUENTE PROTOTIPO - RESULTADOS

Los resultados experimentales se han ajustado a las previsiones en forma satisfactoria, tanto en términos de rigidez como en relación al modo de fallo. Las simulaciones MEF realizadas pronosticaban un fallo global de la estructura entorno al 320% de la carga de ELU debido a la aparición de una inestabilidad en las almas junto a los apoyos. En el ensayo dicha inestabilidad apareció al 280 % de dicha carga.

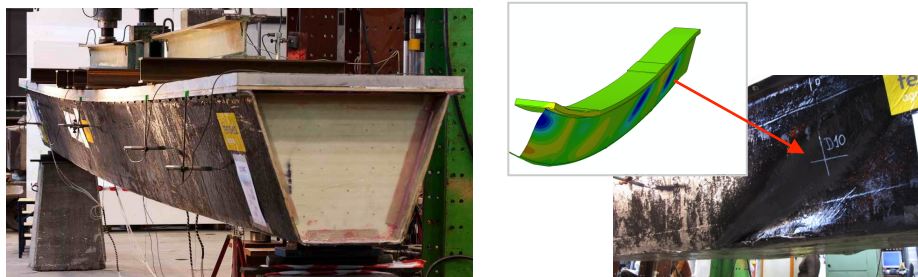


Fig. 4. Ensayo. Deformada antes de rotura (izq) y modo de fallo (dcha).

## 6. CONCLUSIONES

La definición del escalado de los prototipos y los ensayos suele presentar cierta complejidad, y especialmente para estos materiales debido a su propia estructura laminar. En este sentido, el escalado realizado dentro del proyecto COMPOSPAN, tanto a nivel de estructura como a nivel de cargas, ha demostrado funcionar adecuadamente reproduciendo con relativa precisión el comportamiento esperado para la estructura diseñada para el caso de carga seleccionado.

## AGRADECIMIENTOS

Este proyecto ha sido realizado gracias al apoyo del Centro para el Desarrollo Tecnológico Industrial (CDTI).

## REFERENCIAS

- A. CHIMINELLI, A. MIRAVETE (2005). Una nueva fibra de características ideales para su uso en la construcción. *Informes de la construcción*, 57(498), pp. 25-30.  
W. NEELY (2000). *Evaluation of the In-Service Performance of the Tom's Creek Bridge*. Master Thesis, 2000, Virginia Polytechnic Institute and State University.



## **Comportamiento a fatiga de hormigones reciclados de aplicación estructural**

**C. Thomas, J. Polanco, J. Setién, I. Carrascal**

Departamento de Ciencia e Ingeniería del Terreno y de los Materiales, E.T.S. de  
Ingenieros de Caminos, Canales y Puertos,  
Universidad de Cantabria

### **RESUMEN**

El propósito de la presente investigación es valorar la influencia que supone utilizar áridos reciclados en el comportamiento bajo cargas cíclicas de hormigones elaborados con ellos. En este trabajo, se han estudiado reemplazos del 0% (hormigón patrón), 20%, 50% y 100% del árido grueso natural calizo, de un hormigón convencional, por áridos gruesos reciclados. La técnica experimental utilizada se ha desarrollado a partir de la metodología Staircase. En cuanto a los resultados obtenidos, en primer lugar, se ha encontrado una correlación entre el comportamiento mecánico bajo cargas de compresión de los áridos reciclados y los hormigones con distintos grados de sustitución. El comportamiento bajo cargas cíclicas muestra una clara dependencia, en la observación del módulo de elasticidad dinámico, con respecto de la capacidad elástica del esqueleto de áridos. Por su parte, se proponen las bases de una nueva formulación capaz de predecir la durabilidad, bajo cargas cíclicas, de los hormigones reciclados.

### **1. INTRODUCCIÓN**

El hormigón reciclado es aquel en el cual se realiza una sustitución parcial o total de los áridos que conforman su esqueleto pétreo, por otros materiales susceptibles de ser reutilizados.

Se entiende por árido reciclado (AR) el árido obtenido mediante el procesamiento de residuos de construcción y demolición (RCD). En función de la naturaleza de los residuos de origen, los áridos reciclados se pueden clasificar en áridos reciclados procedentes de hormigón, áridos reciclados cerámicos o áridos mixtos, cuando proceden de una mezcla de residuos de distinta naturaleza.

En concreto, en este trabajo, se han estudiado reemplazos del 0% (hormigón patrón), 20%, 50% y 100% del árido grueso natural calizo, de un hormigón convencional, por áridos gruesos reciclados obtenidos, en su mayor parte, por el machaqueo de residuos de hormigón estructural procedentes de derribo según la COMISIÓN 2 DEL GRUPO DE TRABAJO 2/5 “HORMIGÓN RECICLADO” (sept. 2006).

La técnica experimental utilizada ha sido el método Staircase en el que se aplican cargas crecientes a distintas probetas hasta que los parámetros medidos indiquen que se ha

superado el Límite a Fatiga. La metodología recoge la realización de un ensayo, sobre una probeta por intervalo, con intervalos de cargas suficientemente pequeños, a fin de desarrollar, en torno al escalón de rotura, una metodología que permita determinar, con mayor rigor, el límite a fatiga correspondiente.

Se han fabricado 56 probetas cilíndricas normalizadas que se dividen en las 4 dosificaciones analizadas. Todas las probetas han sido refrentadas con azufre e instrumentadas, con dos galgas extensométricas a 180°, a fin de llevar a cabo ensayos de determinación del módulo de elasticidad y resistencia a compresión y determinación de la evolución de la elasticidad bajo cargas de compresión cíclicas según el método Staircase.

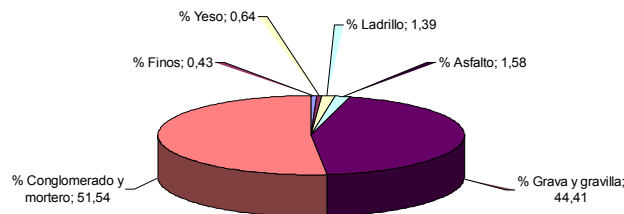
## 2. MATERIAL

Cada dosificación se ha estudiado a edades superiores a los 365 días, es decir, cuando las propiedades mecánicas han dejado, prácticamente, de evolucionar.

### 2.1. Materiales de amasado

Como primer análisis se ha llevado a cabo la caracterización granulométrica de cada uno de los áridos, todos ellos, salvo el AR, de naturaleza caliza. El AR utilizado procede de la trituración de residuos clasificados de demolición de hormigones estructurales que fueron procesados con trituradoras y eliminadas la mayor parte de impurezas [Figura 1].

La granulometría del AR (entre 2 y 20 mm) es la adecuada para realizar la sustitución de una parte de gravilla (entre 2 y 16 mm) y otra de grava (entre 8 y 20 mm).

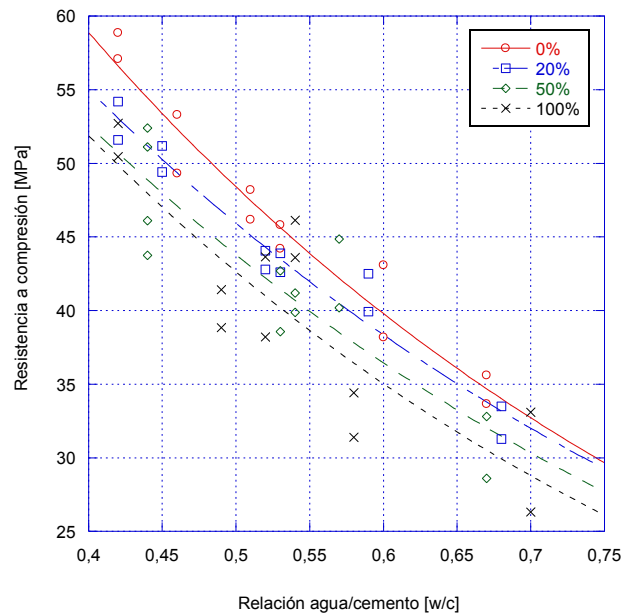


**Fig. 1. Componentes y proporciones encontradas en los ARs utilizados en la fabricación del hormigón.**

Paralelamente, se midieron las densidades, coeficientes de absorción y porosidades de los AR para compararlas con las que presentan los áridos gruesos naturales a los que sustituirán en el hormigón reciclado. Obteniéndose valores de absorción de 5,1% para el árido reciclado y de 1,5% para los áridos naturales calizos. La porosidad del AR es muy superior a la de los áridos naturales. Este hecho tendrá una importancia crucial en las propiedades finales de la pasta de cemento hidratada (Locati 1952, Rakesh Kumar 2003).

### 2.3. Probetas de ensayo

Como ya se ha indicado se han fabricado 56 probetas de hormigón cilíndricas normalizadas, de 15 cm de diámetro por 30 cm de altura, repartidas en 4 dosificaciones con distintos grados de sustitución de árido grueso por árido reciclado.



**Fig. 2. Evolución de la resistencia a compresión de los distintos hormigones objeto de estudio.**

Como se observa en la Figura 2, la resistencia a compresión (UNE-EN 1936 1999 y UNE-EN 12390-3 2003) del hormigón reciclado es menor que la del hormigón de control (Thomas et al. 2006).

### 3. PROGRAMA EXPERIMENTAL

La técnica experimental de caracterización empleada para determinar el límite a fatiga de las probetas fue el método Staircase, que requiere la utilización de varios ensayos para determinar la resistencia a fatiga de un componente estructural proporcionando un valor más preciso del límite a fatiga que otras técnicas (prEN 14587-1 2002).

En primer lugar, con el propósito de determinar la región de cargas, intervalo de cargas, donde se encuentra el límite a fatiga, se llevó a cabo una serie de ensayos Locati. De esta forma, se puede suponer, en primera instancia, que el límite a fatiga del material se encuentra en el intervalo de cargas del ensayo Locati en el cual la probeta ha roto,  $\Delta\sigma_j$ , y fuera del escalón anterior  $\Delta\sigma_{j-1}$ .

Así, el ensayo consiste en realizar una fatiga monótona con los parámetros del escalón de rotura  $\Delta\sigma_j$  aplicando el número de ciclos  $N$ , acordado como representativo de la “vida infinita” del hormigón.

A continuación, se repetirá el ensayo sobre otra probeta y sobre otro intervalo. El segundo intervalo de ensayo estará determinado por el resultado del primero. Si la primera probeta supera los  $N$  ciclos sin romper, se pasará a un intervalo superior  $\Delta\sigma_{j+1}$  con un aumento  $\delta$  del valor superior de carga,  $\sigma_{j+1}$ , manteniendo la carga inferior  $\sigma_0$ .

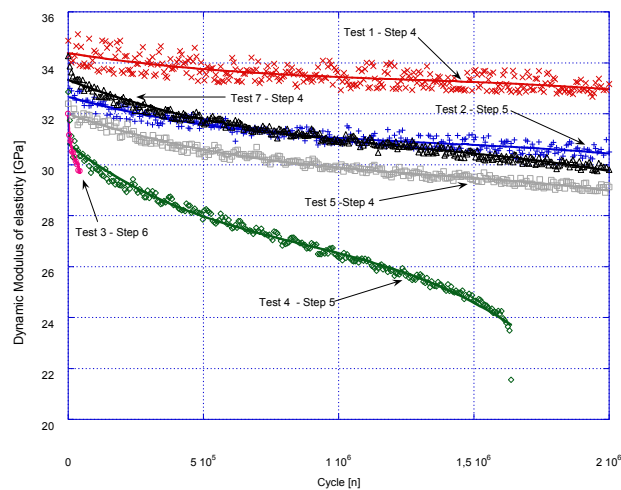
Si la probeta no supera el primer intervalo, es decir, rompe antes de alcanzar los  $N$  ciclos, el segundo ensayo se efectuará con el intervalo menor  $\Delta\sigma_{j-1}$ . Así,  $\Delta\sigma_{j-1}$  será la diferencia entre  $\sigma_{j-1}$  ( $\sigma_{j-1} = \sigma_j - \delta$ ) y  $\sigma_0$ .

La secuencia con las siguientes probetas sigue siempre el mismo criterio: cuando se superan los  $N$  ciclos sin romper se pasa a un escalón superior. Cuando falla sin alcanzar los  $N$  ciclos, se continúa con una nueva probeta sometida a un escalón menor.

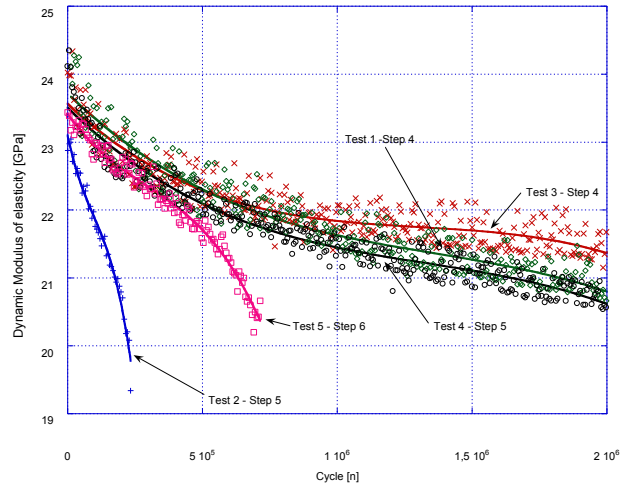
#### 4. RESULTADOS

##### 4.1. Comportamiento a fatiga

Por cada una de las 4 dosificaciones se han realizado 10 ensayos bajo cargas cíclicas y se ha registrado la deformación del material en todas ellas. La Figura 3 muestra los resultados obtenidos de los distintos ensayos realizados sobre probetas de control. En este caso, el límite a fatiga se encuentra claramente entre los niveles 4 y 5. Para niveles de carga superiores no se alcanza a superar el sexto escalón.



**Fig. 3. Módulo de elasticidad dinámico del hormigón de control.**



**Fig. 4. Módulo de elasticidad dinámico del hormigón reciclado.**

La Figura 4 muestra los resultados obtenidos de los distintos ensayos realizados sobre probetas de hormigón reciclado con un 100% de sustitución o completamente reciclado. En esta ocasión, el hormigón es incapaz de soportar los niveles de carga correspondientes al nivel 6 y 5. Nuevamente, la Figura 6 demuestra que los hormigones reciclados presentan módulos de elasticidad menores que los de control. Asimismo, el aumento del grado de sustitución del árido natural por el árido reciclado es inversamente proporcional al módulo de elasticidad y al límite a fatiga del hormigón reciclado.

Como ya se ha indicado cada una de las curvas de comportamiento elástico puede dividirse en 3 etapas claramente diferenciadas. A nivel microestructural cada una de las etapas puede hacerse corresponder con, en primer lugar, la formación de fisuras (primera etapa), en segundo lugar el crecimiento de las mismas (segunda etapa) y, en último lugar (tercera etapa) la propagación por interconexión de ella y colapso final del material.

Además, la capacidad resistente del hormigón frente a esfuerzos de fatiga parece estar íntimamente relacionada con el módulo de elasticidad del hormigón reciclado. Por una parte, el módulo de elasticidad del hormigón reciclado es menor que el del hormigón convencional, puesto que la deformabilidad de los áridos reciclados (debido al mortero adherido) es mayor. Por otro lado, el árido reciclado proveniente de la trituración residuos de hormigones estructurales introduce en el nuevo material un importante número de fisuras que pueden suponer el punto a partir del cual se generen fisuras mayores que lleven el material al colapso.

## 5. CONCLUSIONES

El módulo de elasticidad dinámico presenta 3 etapas. En la primera de ellas, generación de fisuras, se encuentra una fuerte caída, este tramo es mayor (número de ciclos) en el caso de los hormigones de control y más pronunciado en el caso de los hormigones reciclados. El segundo tramo, de crecimiento de fisuras, de menor pendiente que el anterior, presenta una mayor pendiente cuando el grado de sustitución es alto. Finalmente, el tramo de propagación e interconexión de fisuras es tanto más pronunciado cuanto mayor es el porcentaje de árido reciclado. En una primera aproximación, puede afirmarse que los hormigones que a los 2 millones de ciclos se encuentran en la primera etapa o en el tramo lineal, presentan vida infinita para esos niveles de cargas.

El límite a fatiga de los hormigones de control se sitúa en torno al 50% de la resistencia a compresión. Éste valor disminuye a medida que aumenta el grado de sustitución hasta un valor de un 30% en el caso del hormigón 100% reciclado. La influencia del árido reciclado en el límite a fatiga del hormigón reciclado es tanto mayor cuanto menos resistente sea la pasta de cemento, es decir, cuanto mayor es la relación agua/cemento.

## AGRADECIMIENTOS

Se agradece al Ministerio de Medio Ambiente la financiación, así como la coordinación por parte del CEDEX, del proyecto RECNHOR (Expediente 111/2006/2-3.2).

## REFERENCIAS

- COMISIÓN 2 DEL GRUPO DE TRABAJO 2/5 “HORMIGÓN RECICLADO” (sept. 2006). Utilización de árido reciclado para la fabricación de hormigón estructural. *Monografías M-11, ACHE*.
- Locati, L. (1952). Programed Fatigue test, Variable Amplitude Roat. *Metalurgia Italiana*, Vol 44, nº 4, pp. 135-144.
- Rakesh Kumar, B. Bhattacharjee (2003). Porosity, pore size distribution and in situ strength of concrete. *Cement and Concrete Research*, 33, pp. 155-164.
- UNE-EN 1936:1999. Cálculo de las densidades y porosidades para hormigones endurecidos.
- UNE-EN 12390-3:2003. Resistencia a compresión de probetas cilíndricas de hormigón.
- Thomas, C., Setién, J., Polanco, J.A. (2007). Comparación de las prestaciones mecánicas entre hormigones reciclados con residuos de construcción y demolición (ARs) y hormigones convencionales. *Materiales Compuestos 07 AEMAC*, 221-228.
- prEN 14587-1 (2002). *Railway applicatios – Track – Flash butt welding of rails – Part 1: New 220 and 260 Grade Rails in afixed plant*.

## **Estudio del comportamiento de tirantes de hormigón reforzados con material polimérico sometidos a tracción mantenida**

**I. Vilanova, Ll. Torres, C. Miàs, C. Barris, D. Piedrafita**

Departamento Ingeniería Mecánica y de la Construcción Industrial, Grupo de investigación AMADE, Universitat de Girona, España.

### **RESUMEN**

Las estructuras de hormigón armadas con acero expuestas a ambientes agresivos, suelen ver reducida su durabilidad, debido fundamentalmente a la corrosión de las barras de refuerzo, ocasionando importantes costes de mantenimiento, reparación o sustitución. Una solución efectiva consiste en el uso de materiales compuestos como refuerzo interno. El uso de estos materiales hace que las estructuras sean susceptibles de sufrir mayores deformaciones debido a su menor módulo de elasticidad en comparación con el del acero.

En esta comunicación se muestran los resultados experimentales de las deformaciones bajo carga mantenida de tracción de dos elementos de hormigón armado con barras de material compuesto de matriz polimérica y fibra de vidrio, GFRP (Glass Fiber Reinforced Polymer). Los resultados obtenidos se comparan con la metodología propuesta en el Eurocódigo-2 (CEN 2004).

### **1. INTRODUCCIÓN**

Las deformaciones de las estructuras de hormigón sometidas a carga mantenida se ven afectadas por los efectos de la fluencia y de la retracción. La fluencia en el hormigón se manifiesta al aplicar carga durante un período de tiempo indeterminado produciendo un aumento de sus deformaciones. Por otra parte, la retracción es un fenómeno que se puede considerar independiente de la carga y que provoca un acortamiento en el tiempo.

En la literatura reciente se pueden encontrar algunos estudios y propuestas para la determinación de deformaciones a largo plazo en elementos de hormigón armados con barras de FRP a flexión. ACI 440.1R-06 (ACI Committee 440 2006), CSA-S806-02 (CSA 2002) proponen coeficientes multiplicativos para la determinación de flechas a largo plazo. Hall y Ghali (2000) muestra la validez de los procedimientos del CEB aplicados a elementos armados con FRP y Miàs et al. (2010) deducen coeficientes multiplicativos basados en la formulación del Eurocódigo-2 (CEN 2004).

Por otra parte Bebb y Scott (2006) estudian el comportamiento de tirantes de hormigón armado con acero, sometidos a tracción directa con carga mantenida, con el objetivo de analizar la influencia de la fluencia y la retracción en la contribución del hormigón entre fisuras (Tension Stiffening), observando que al cabo de 15-20 días las deformaciones se

estabilizan, reduciéndose notablemente el efecto de Tension Stiffening. El estudio se efectuó solamente con elementos de hormigón armados con acero

En el presente trabajo se presentan los resultados experimentales del ensayo de dos tirantes de hormigón reforzados con armaduras de GFRP sometidos a carga mantenida durante 30 días. Los resultados se comparan con predicciones analíticas obtenidas de la aplicación de la formulación del Eurocódigo-2 (CEN 2004) para elementos fisurados y la metodología *Age-Adjusted Effective Modulus Method* - AEMM (Gilbert 1988) para la consideración de los efectos diferidos.

## 2. DESCRIPCIÓN DE LOS ENSAYOS

Se ensayaron dos tirantes de hormigón de sección cuadrada 120x120 mm, y 1000 mm de longitud y armados con una barra de GFRP colocada en el centro de la sección. Uno de los tirantes tenía cuatro entallas con el fin de inducir las fisuras en secciones específicas. Para la identificación de los tirantes se ha empleado la nomenclatura *vvv-xx-yy*, donde *vvv* corresponde a la altura del elemento, *xx* al diámetro de la barra de refuerzo, y *yy* a la serie en la que fue ensayado y *z* se refiere a la existencia de entallas en el elemento (*a*= sin entallas, *b*=con entallas) (Tabla 1).

Espécimen	Sección (mm)	Diámetro barra (mm)	Serie	Entallas
120_16_1a	120 x 120	16	1	No
120_16_1b	120 x 120	16	1	Si

**Tabla 1. Denominación especímenes**

El hormigón utilizado fue ensayado para determinar la resistencia a compresión y el módulo de elasticidad de acuerdo con UNE 83.304/84 y ASTM C 469/87, obteniendo una resistencia media a compresión de 48 MPa y un módulo de elasticidad de 33 GPa. Se utilizaron barras de refuerzo de material compuesto de fibra de vidrio tipo E-CR y matriz polimérica a base de resina de viniléster-uretano, con denominación comercial ComBAR. El diámetro empleado fue de 16 mm con una resistencia a tracción de 1000 MPa y un módulo de elasticidad de 64 GPa.

Para la aplicación de la carga mantenida se diseñaron dos pórticos con un sistema de doble palanca y rodamientos para disminuir fricción y anular efectos de torsión o flexión (Figura 1). La carga se aplicó progresivamente con placas de acero de 200x200 mm, grosor de 25 mm y un peso aproximado de 13 kg hasta llegar al 40% de la capacidad máxima de la barra de refuerzo. Adicionalmente y para afinar más la aplicación de cargas, se disponía de 4 placas de 100x100 mm con el mismo grosor que las anteriores y un peso de 4 kg.

Se colocaron un total de cuatro galgas extensométricas en las cuatro caras del tirante permitiendo motorizar posibles excentricidades en la aplicación de la carga. Con el objetivo de obtener el comportamiento del tirante a largo plazo éste se instrumentó en dos caras opuestas con pivotes colocados cada 150 mm para la lectura de deformaciones con un extensómetro mecánico.



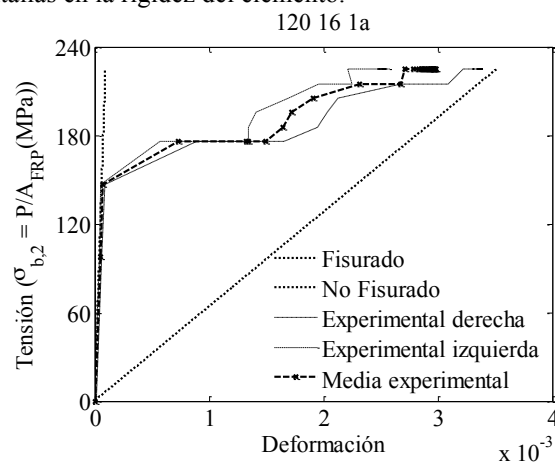


**Fig. 1. Pórtico aplicación carga mantenida**

Con el fin de determinar el efecto del tiempo en el hormigón (retracción y fluencia), se construyeron probetas de 150 mm de diámetro y 300 mm e instrumentadas con galgas embebidas para determinar el coeficiente de fluencia y la retracción en el hormigón, según la normativa ASTM C512-02. En el caso de la retracción se añadió una probeta de las mismas dimensiones que los tirantes para ser comparada con los mismos. Los resultados de las galgas fueron monitorizados obteniendo la evolución de las deformaciones desde el primer momento de ensayo. La temperatura y la humedad fueron registradas.

### 3. RESULTADOS EXPERIMENTALES

En las Figuras 2 y 3, se representan los resultados de los valores experimentales obtenidos a partir de las medidas del extensómetro mecánico, en función de la tensión en la barra de refuerzo (en sección fisurada). En las figuras se puede apreciar que los especímenes 120\_16\_1a y 120\_16\_1b tienen un comportamiento lineal hasta la carga de fisuración que se corresponde con la rigidez del elemento no fisurado. En el caso del elemento 120\_16\_1b antes de la fisuración se aprecia una pendiente menor debido al efecto de las entallas en la rigidez del elemento.



**Fig. 2. Respuesta experimental 120\_16\_1a**

En el espécimen 120\_16\_1a se aplicaron 9 escalones de carga hasta una tensión de 224 MPa que se mantuvo constante durante 30 días. Igualmente en el espécimen 120\_16\_1b el número de escalones de carga fue de 15, con una tensión mantenida de 225 MPa durante el mismo período de tiempo.

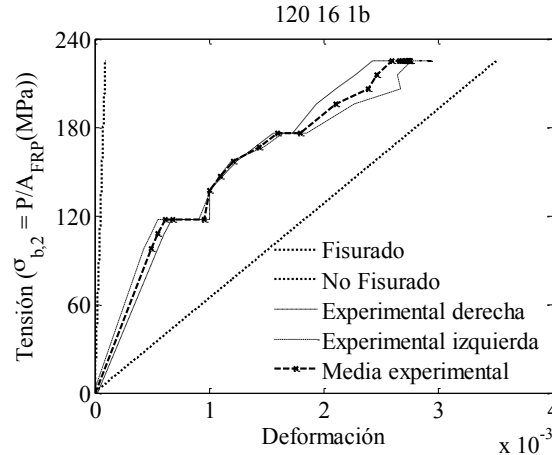


Fig. 3. Respuesta experimental 120\_16\_1b

Se registraron las deformaciones a lo largo del tiempo y se constató que éstas se estabilizaron entorno a los 20 días desde la aplicación de la carga.

#### 4. COMPARACIÓN CON MÉTODOS ANALÍTICOS

Los resultados experimentales se comparan con el procedimiento analítico basado en la metodología *Age-Adjusted Effective Modulus Method* - AEMM (Gilbert 1988) el cual permite incorporar el efecto de la retracción y la fluencia del hormigón. Para la determinación teórica de retracción y fluencia se utiliza la formulación del Eurocódigo-2 (CEN 2004) al igual que para tener en cuenta el efecto de Tension Stiffening.

$$\varepsilon = \xi \varepsilon_{II} + (1 - \xi) \varepsilon_I \quad (1)$$

$$\xi = 1 - \beta \left( \frac{P_{cr}}{P} \right) \quad (2)$$

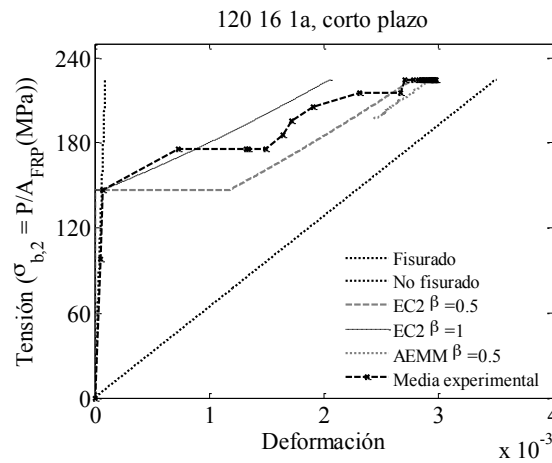
donde  $\beta$  tiene el valor de 1 para cargas de corta duración y 0,5 para comportamiento a largo plazo (en la versión anterior se contemplaba un coeficiente adicional entre 1 y 0,5 para tener en cuenta el efecto de la adherencia),  $P_{cr}$  la carga de fisuración,  $P$  la carga aplicada,  $\varepsilon_I$  la deformación para sección no fisurada y  $\varepsilon_{II}$  la deformación para sección fisurada.  $\varepsilon_I$  y  $\varepsilon_{II}$  se obtienen de

$$\varepsilon_I = \frac{P}{A(1+n\rho)E_c} \quad (3)$$

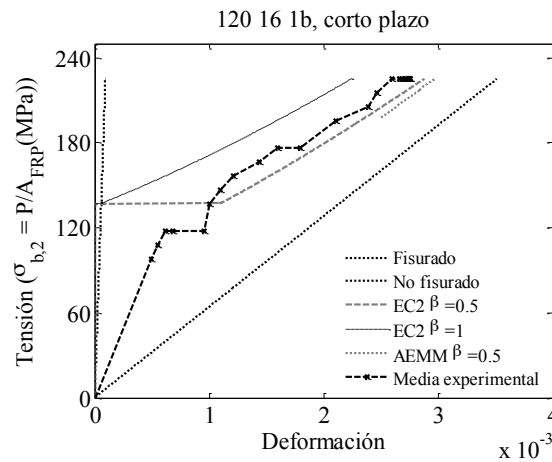
$$\varepsilon_{II} = \frac{P}{A_{FRP}E_{FRP}} \quad (4)$$

donde  $\rho$  es la cuantía geométrica,  $A$  el área del hormigón,  $A_{FRP}$  el área de la barra de refuerzo,  $E_{FRP}$  el módulo de elasticidad de la barra de GFRP,  $E_c$  el módulo de elasticidad del hormigón y  $n$  es la relación entre módulos de elasticidad.

En la Figura 4 se muestra la comparación entre los resultados experimentales y los valores obtenidos de los métodos analíticos para el elemento 120\_16\_1a. Se observa que para cargas ligeramente superiores a la de fisuración la respuesta sigue la tendencia de la curva con  $\beta=1$ , y que a medida que la carga se incrementa la evolución se acerca más a la previsión de la curva con  $\beta=0,5$ .



**Fig. 4. Comparación métodos analíticos 120\_16\_1a**



**Fig. 5. Comparación métodos analíticos 120\_16\_1b**

Para la aplicación del método analítico al espécimen 120\_16\_1b (Figura 5), el cual tenía 4 entallas, se ha estimado la carga de fisuración de acuerdo con.

$$P_{ficticia}' = P_{cr} \frac{A_{total}}{A_{reducida}} \quad (5)$$

Se puede observar que los valores experimentales se sitúan entre las dos curvas del Eurocódigo-2 (CEN 2004) con  $\beta=1$  y  $\beta=0,5$ .

La predicción del incremento de deformación debido a la carga mantenida empleando la metodología AEMM ( $\beta=0,5$  largo plazo) se corresponde adecuadamente con los resultados experimentales.

## 5. CONCLUSIONES

En esta comunicación se han presentado los resultados experimentales de dos tirantes de hormigón reforzados con barras de GFRP sometidos a una carga creciente hasta el 40% de la carga última de la barra de refuerzo, manteniéndose constante durante 30 días. De los resultados experimentales se puede ver que las deformaciones debidas a la carga mantenida se estabilizan entorno a los 20 días. La formulación del Eurocódigo-2 (CEN 2004) reproduce de forma satisfactoria el comportamiento de la deformación instantánea y la aplicación del método AEMM predice correctamente el aumento de deformación debido a la carga mantenida.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer la financiación obtenida del Ministerio de Ciencia e Innovación, a través de los proyectos Ref. BIA2007-60222 y BIA2010-20234-C03-02.

## REFERENCIAS

- ACI Committee 440 (2006). *Guide for the Design and Construction of Concrete Reinforced with FRP Bars*, ACI 440.1R-06, American Concrete Institute, Farmington Hills, Mich., USA.
- BEEBY, A. W. Y SCOTT, R.H. (2006). Mechanisms of long-term decay of tension stiffening. *Magazine of Concrete Research*, Vol.58, No 5, pp 255-266
- CEN (2004). *Eurocode 2: Design of concrete structures - Part 1-1: General rules and rules for buildings* (EN 1992-1-1:2004), Brussels, 225pp.
- GILBERT, R.I. (1988). *Time effects in concrete structures*. Ed. Elsevier Science publishers B.V., Amsterdam, Oxford-New York-Tokyo.
- CSA (2002). *Design and Construction of Building components with fiber-reinforced polymers*. CAN/CSA-S806-02, Canadian Standards Association, Mississauga, Ontario, Canada.
- HALL, T., GAHALI, A. (2000). Long-term deflection prediction of concrete members reinforced with glass fiber reinforced polymers bars. *Canadian Journal of Civil Engineering*, Vol. 27, No. 5, pp. 890-898.
- MIÁS, C., TORRES, L., TURON, A., BAENA, M., BARRIS, C. (2010). A simplified method to obtain time-dependent curvatures and deflections of concrete members reinforced with FRP bars. *Composite Structures*, Vol. 92, No. 8, pp 1833-1838
- REINHARDT, H.W. Y RINDER, T. (2006). Tensile creep of high-strength concrete. *Journal of Advanced Concrete Technology*, Vol. 4, No. 2, pp 277-283.

## **Eficacia de la acción combinada de camisas de confinamiento de FRP y micro-hormigones expansivos de relleno en el refuerzo de pilares circulares de hormigón armado**

**J. P. Gutiérrez, P. Carballosa, D. Revuelta, L. Echevarría**

Departamento de Construcción, Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja (IETcc-CSIC), España.

### **RESUMEN**

En este trabajo se analiza la eficacia del refuerzo de pilares de hormigón mediante la utilización de un encamisado exterior de FRP y el empleo de un micro-hormigón fluido de relleno de carácter expansivo, colado entre la columna a reforzar y el encofrado. Las camisas son de fibra de carbono, con un diámetro mayor que el elemento a reforzar. Las características de autocompactabilidad del micro-hormigón de relleno se comprueban mediante los ensayos específicos diseñados para medir el comportamiento del hormigón en el estado fresco. La dosis del aditivo expansor se fijó en el 15%. Una vez reforzados los pilares se midió en primer lugar las deformaciones que experimentaba la camisa por el efecto expansor del aditivo. Una vez estabilizada la expansión a los siete días, los pilares se ensayaron a compresión hasta alcanzar la carga de rotura. Los resultados obtenidos indican que la técnica es adecuada para mejorar la resistencia y ductilidad de los elementos, a la vez que desde el inicio de aplicación del refuerzo se cuenta con una presión de confinamiento adicional que puede asegurar la capacidad de los soportes muy deteriorados.

### **1. INTRODUCCIÓN**

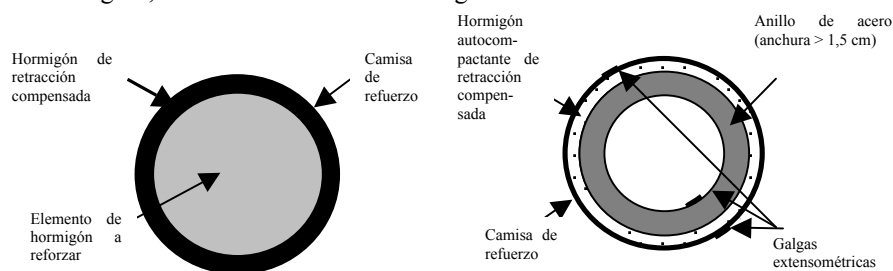
El refuerzo de pilares mediante técnicas de confinamiento es una metodología conocida, y sobre la que existen distintas variantes. Con el desarrollo de fibras sintéticas largas y de alto módulo (fibra de vidrio, fibras de carbono, aramidas, etc.), han surgido dos alternativas para el refuerzo: métodos de confinamiento directo (wrapping), en el que se “envuelve” el pilar con la fibra y luego se aplica un recubrimiento) y métodos de confinamiento indirecto, según el cual se construye un encofrado que contiene la fibra de refuerzo y luego se rellena el hueco con un mortero fluido de adecuada resistencia. En el caso de emplear camisas de refuerzo externas, esta situación implica que el refuerzo no contribuye al conjunto para las cargas de trabajo habituales de la estructura sino que trabajará cuando las sobrecargas induzcan mayor deformación en el pilar, éste se deforme y la camisa de refuerzo quede en tensión. El llenado con el mortero del espacio entre la camisa y el pilar es una tarea difícil y la técnica empleada no asegura su llenado completo. Una alternativa para mejorar estas situaciones es diseñar un mortero autocompactable y expansivo para el relleno del encofrado de refuerzo (ACI 223-98 2001, Hammer et al. 2001). La característica de autocompactabilidad del mortero

permitirá asegurar el correcto llenado del encofrado de refuerzo de carbono, incluso procediendo a su inyección desde la zona inferior del pilar, en tanto que la característica de expansivo, optimiza la condición estructural del sistema. La importancia de esta metodología reside en mejorar la puesta en obra del sistema con la utilización de micro-hormigones o morteros autocompactables, que aseguran el relleno de forma continua y compacta, así como la de transmitir desde el mismo momento de su ejecución un refuerzo activo de confinamiento del elemento que ejerce la camisa debido al carácter expansivo de la mezcla.

## 2. PROCEDIMIENTO PARA EVALUAR EL GRADO DE RESTRICCIÓN EN PILARES

El objetivo del diseño de hormigones con retracción compensada es el determinar la dosis de aditivo expansor requerida para alcanzar una expansión igual o ligeramente superior que la retracción prevista del hormigón. El Código ACI 223 establece el procedimiento de diseño en función de la relación entre la expansión del miembro, la expansión de prismas normalizados, y el porcentaje de refuerzo cuando el elemento y el prisma están fabricados con el mismo hormigón y se curan en condiciones idénticas. El ensayo de expansión medida sobre probetas prismáticas se describe en la Norma ASTM C878. Si se emplea una camisa de refuerzo para reparar una columna, y el hueco existente entre la camisa y la columna de hormigón se llena con un hormigón de retracción compensada, la situación es similar, ya que hay un cierto grado de restricción impuesto a la expansión; pero el grado de restricción es desconocido. En un caso ideal, podría representarse mediante una línea recta, equivalente a una determinada cuantía de refuerzo.

Para reproducir experimentalmente estas situaciones, se reemplaza el hormigón interior por un anillo de acero muy rígido, que se envuelve con la camisa de refuerzo. Se asegura la alineación correcta de los elementos, y posteriormente, se rellena el hueco con el hormigón autocompactante de retracción compensada. Con el mismo hormigón se fabrican probetas prismáticas según el procedimiento ASTM C878, obteniendo así datos comparables. La expansión real del hormigón de retracción compensada que rellena el hueco se mide mediante galgas extensométricas adheridas a la camisa, más galgas adicionales en la parte interior del anillo, para cerciorarse que se comporta como un sólido rígido, tal como se muestra en la figura 1.



**Fig. 1. Columna circular reforzada y esquema del aparato diseñado para evaluar la restricción a la expansión impuesta por el refuerzo.**

De acuerdo con ACI 223, existe una relación lineal entre el grado de expansión medido sobre probetas prismáticas, de acuerdo con la Norma ASTM C878, y la expansión efectiva en el elemento de hormigón; estas líneas pasan siempre por el centro de coordenadas. Por tanto, sólo se requiere un ensayo para identificar la línea que representa la restricción efectiva provista por un sistema determinado de refuerzo.

### 3. MÉTODOS DE ENSAYO PARA EVALUAR LA AUTOCOMPACTABILIDAD

Para evaluar la autocompactabilidad, existen diversos métodos pero los más habituales son el ensayo de escurrimiento (Comité CTN 83 2007a), el ensayo del embudo “V” (Comité CTN 83 2007b) y el ensayo de la caja en “L” (Comité CTN 83 2007c).

#### 3.1 Micro-Hormigón Autocompactante

Se ha empleado un micro-hormigón autocompactante pre-dosificado por una casa comercial, tabla 1.

<i>Característica</i>	<i>Norma de ensayo</i>	<i>Parámetro</i>	<i>Valor</i>
Densidad	UNE EN 12350-6	D (kg/m <sup>3</sup> )	2.290
Contenido de aire	UNE EN 12350-7	%	2,0
Escurrecimiento	UNE 83361	d <sub>f</sub> (mm)	725
		T <sub>50</sub> (s)	2
Embudo en V	UNE 83364	T <sub>V</sub> (s)	3
Caja en L	UNE 83363	C <sub>bl</sub>	0,98

**Tabla 1. Caracterización del micro-hormigón autocompactante en el estado fresco.**

El micro-hormigón preparado posee todas las características necesarias para ser considerado autocompactante. A continuación, sobre la misma mezcla, se caracterizaron las principales propiedades mecánicas del material a los 28 días, tras curado normalizado en condiciones estándar (20°C, HR > 90%), recogidas en la Tabla 2.

<i>Característica</i>	<i>Norma de ensayo</i>	<i>Parámetro</i>	<i>Valor</i>
Resistencia compresión	UNE EN 12390-3	f <sub>c</sub> (MPa)	37,2
Resistencia flexotracción	UNE EN 12390-5	f <sub>ct</sub> (MPa)	5,4
Módulo elástico	UNE 83316	E (GPa)	27,3

**Tabla 2. Caracterización del micro-hormigón en el estado endurecido.**

#### 3.2 Hormigón de Retracción Compensada

Una vez comprobada la autocompactabilidad de la mezcla, se evaluó el grado de expansión sobre probetas prismáticas, para evaluar la dosis de aditivo expansor a emplear. Para ello se moldearon series de probetas de acuerdo a la norma ASTM C878. Se emplearon tres dosis de aditivo expansor para poder determinar la dosis óptima a emplear. Se fabricaron probetas de hormigón autocompactante a las que se añadieron porcentajes del 10%, 15% y 50% de aditivo expansor en función del contenido de cemento. Para cada dosis de aditivo, se moldearon probetas suficientes para conseguir los dos siguientes regímenes de curado: 1. Siete días de curado en cámara húmeda (20°C ± 2°C, HR > 95%), más curado en cámara seca (20°C ± 2°C, HR 50% ± 5%); 2. Probetas envueltas en film aislante, siete días de curado en cámara húmeda (20°C ± 2°C,

HR > 95%), más curado en cámara seca ( $20^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ , HR  $50\% \pm 5\%$ ). Las probetas con un 50% de aditivo expansor demostraron un grado de expansión elevado, que fue imposible medir ya que se provocaba la destrucción del hormigón. En la figura 2 se muestran los resultados de expansión y secado de la serie con 15% de aditivo expansor.

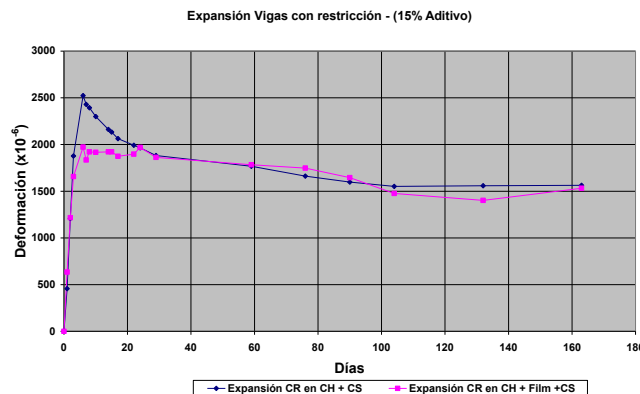


Fig. 2. Resultados de expansión con un 15% de aditivo expansor.

La expansión máxima alcanzada con un 15% de aditivo es del orden de cinco veces la alcanzada con un 10% del compuesto expansor. En cuanto a los regímenes de secado, la velocidad del mismo es similar e independiente de la dosis de aditivo. A partir de las mediciones de expansión en vigas normalizadas se decidió emplear la dosis de aditivo del 15%, ya que, según los resultados, proporcionaba los rangos de expansión adecuados. Se moldearon varios anillos para evaluar el grado de restricción impuesto por los mismos, con dos tipos de refuerzo distintos, una camisa de carbono y otra de acero. Se evaluaban tres regímenes de curado. Un anillo se conservaba en cámara húmeda, otro se envolvía en film y se conservaba en cámara seca, y un último anillo se conservaba en cámara seca sin ningún tipo de protección. A continuación se muestran los resultados de expansiones medidas en anillos con camisa de carbono según la configuración de dispositivo propuesto anteriormente. El gráfico de la figura 3 recoge la deformación media de tres galgas dispuestas circunferencialmente cada 120 grados.

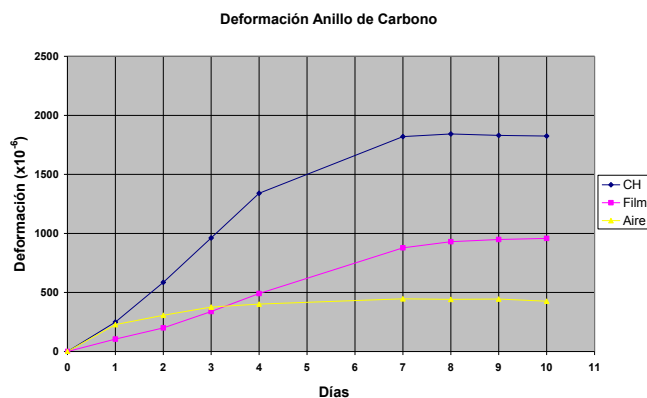


Fig. 3. Resultados de expansión para una camisa de carbono (curado: cámara húmeda, film y al aire).



Los resultados permitieron comprobar que la camisa exterior de carbono entraba en todos los casos efectivamente en tensión debido a la acción del hormigón expansivo que se empleó para rellenar el hueco entre la camisa exterior y el anillo de acero interior que simula un pilar de hormigón. Las deformaciones medidas sobre el anillo interior fueron despreciables, lo que indica que efectivamente simula el efecto de un pilar macizo. Las expansiones medidas sobre los anillos permitió la comparación con los resultados de expansión medidos sobre las vigas. Los resultados demuestran que, efectivamente, la relación entre la deformación sufrida por la camisa de refuerzo y la experimentada por probetas prismáticas con restricción de acuerdo a la norma ASTM C878 son lineales, con muy buen grado de correlación. Por tanto, podría aplicarse el esquema de diseño propuesto en la ACI 223, actualizando los ábacos de diseño a las medidas realizadas con el dispositivo propuesto en este trabajo.

#### 4. PROGRAMA EXPERIMENTAL. RESULTADOS

La técnica de refuerzo propuesta ha sido aplicada en soportes cortos de sección circular para comprobar su eficacia y ajustar y validar el modelo propuesto de confinamiento. Se han construido 10 pilares cortos de hormigón de baja resistencia ligeramente armado de 900 mm de longitud y 240 mm de diámetro. Para el refuerzo se han fabricado camisas de fibra de carbono de 320 mm de diámetro, con un espesor de lámina de 1,3 mm y una tensión de rotura del orden de 508 MPa. Dos de los pilares se han ensayado sin refuerzo (denominados PH-1 y PH-2), obteniéndose la carga de rotura a compresión de referencia. Dos pilares se ensayaron aplicando la camisa directamente sobre ellos (denominados PHR-1 y PHR-2). Seis pilares (denominados PHRE-1 a PHRE-6) se ensayaron con las camisas de refuerzo rellenas con micro-hormigón expansivo siguiendo la técnica propuesta. El hormigón utilizado fue de 24 N/mm<sup>2</sup> de resistencia media. La tabla 3 recoge el acortamiento y la carga de rotura obtenida para cada uno de los pilares ensayados, y la carga media, tensión media y deformaciones medias para cada una de las configuraciones de ensayo.

Pilar	Carga rotura (kN)	Carga media (kN)	Ten.media (N/mm <sup>2</sup> )	Def. long $\epsilon_l (\times 10^{-3})$	Def. transv $\epsilon_t (\times 10^{-3})$
PH-1	1032	1043	23,06	2,011	0,435
PH-2	1054				
PHR-1	1673	1621	35,83	5,791	3,083
PHR-2	1569				
PHRE-1	2682	2780	61,45	2,855	2,427
PHRE-2	2830				
PHRE-3	2653				
PHRE-4	2957				
PHRE-5	2708				
PHRE-6	2851				

**Tabla 3. Resultados de ensayos de pilares.**

En las probetas encamisadas con relleno expansivo la deformación inicial media de la camisa antes del ensayo debido a la expansión del mortero de relleno fue de 0,685 %. Aproximadamente, el confinamiento inicial de la camisa debido al efecto expansor representa el 22% de la tensión de rotura de la camisa. A partir de estos valores se ha deducido la fórmula aproximada que permite cuantificar el efecto conjunto de confinamiento de la camisa y del relleno expansivo. La tensión de rotura equivalente del

hormigón, sobre la sección inicial del pilar, se puede estimar por la fórmula:  $f_{cc} = f_{co}(1 + \alpha \sqrt{f_1})$ ,  $\alpha = 3,7$  y  $f_1 = f_{pc}/f_{co}$ ; siendo  $f_{pc}$  la presión de confinamiento proporcionada por la camisa de refuerzo ( $f_{pc} = 2 \cdot t_c \cdot f_{rc}/d_c$ , con  $t_c$  el espesor de la camisa,  $d_c$  el diámetro y  $f_{rc}$  la tensión de rotura), y  $f_{co}$  la resistencia sin confinar del hormigón de los pilares.

## 5. CONCLUSIONES

De los resultados presentados se concluye que es posible emplear un micro-hormigón autocompactante de retracción compensada como relleno de camisas de acero para refuerzo de pilares de sección circular. Las reacciones expansivas que se producen en el hormigón ponen en tensión a la camisa de refuerzo desde el primer momento, con lo que se asegura su puesta en carga desde el mismo instante inicial de colocación del refuerzo, sin tener que esperar a que se produzcan sobrecargas adicionales sobre el pilar reparado.

Las características de autocompactabilidad del hormigón han de comprobarse previamente mediante los ensayos específicos diseñados para medir el comportamiento del hormigón en el estado fresco (escurrimiento, caja en L, embudo en V). La expansión dependerá de la dosis de aditivo expansivo añadido al hormigón, por lo que debe diseñarse previamente la mezcla de hormigón. Para ello, puede emplearse la correlación existente entre un dispositivo en forma de anillo que simula el pilar a reforzar y probetas prismáticas de acuerdo a la norma ASTM C878, puesto que esta correlación es lineal y permite obtener rápidamente la expansión que va a experimentar la camisa de refuerzo en función de la medida sobre probetas normalizadas.

## AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido posible gracias a la financiación del Ministerio de Ciencia e Innovación de España, para desarrollar el proyecto de referencia BIA2007-62464, a través de la convocatoria de Ayudas a Proyectos de I+D 2007. Así mismo, los autores del trabajo agradecen la colaboración de la empresa SIKA, S.A.U., por los medios materiales y humanos puestos a disposición del mismo y a la empresa forjados Secusa S.A. (FORSECUSA) por la fabricación de los pilares de hormigón.

## REFERENCIAS

- ACI, Comité ACI 223-98 (2001). Standard Practice for the Use of Shrinkage-Compensating Concrete. *Manual of Concrete Practice*, Vol I.
- ASTM C878. *Standard Test Method for Restrained Expansion of Shrinkage-Compensating Concrete*.
- COMITÉ CTN 83, UNE 83361:07. (2007). *Hormigón autocompactante. Caracterización de la fluidez. Ensayo del escurrimiento*. AENOR, 2007.
- Comité CTN 83, UNE 83364:07. (2007). *Hormigón autocompactante. Determinación del tiempo de flujo. Ensayo del embudo en V*. AENOR, 2007.
- Comité CTN 83, UNE 83363:07. (2007). *Hormigón autocompactante. Caracterización de la fluidez en presencia de barras. Método de la caja en L*. AENOR, 2007.
- HAMMER T., KARE J., and BJFNTEGAARD, F. (2001). Volume changes as driving forces for self-induced cracking of Norwegian SCC. *International Workshop on Self Compacting Concrete, Japan*, Vol. 1, pp. 423-432.

## **Safety factors in the strengthening to flexure with CFRP of concrete bridges**

**J. R. Casas,**

Departamento de Ingeniería de la Construcción. UPC, España.

**M. Ghosn,**

City University of New York, USA

**A. Ceci**

Università di l'Aquila, Italia.

### **ABSTRACT**

This paper reviews available experimental and theoretical studies on the debonding in reinforced concrete (RC) beams strengthened with CFRP plates. The end debonding failure mode and intermediate crack-induced debonding failure mode were studied. The review compared sets of experimental databases assembled from the literature to several theoretical and empirical models that had been developed to predict the failure load in RC beams reinforced with FRP. A statistical analysis of the results provided input for the calibration of partial safety factors to be used in the strengthening of concrete bridges. Bridges with different span lengths and cross sectional shapes with varying deterioration levels were analyzed. A Monte Carlo simulation procedure was used to calibrate safety factors for designing CFRP strengthening solutions that would achieve a target reliability index equal to 3,5 for a design life of 50 years.

### **1. INTRODUCTION**

Externally-bonded Fiber Reinforced Polymer (FRP) composites are applied to existing reinforced concrete structures to restore lost load carrying capacity or to enhance the structure for increased load demands. However, this recently developed technology is somewhat under-utilized for several reasons which are primarily related to the limited understanding by bridge designers of the behaviour of composite materials, and the lack of Codification. There is a need for a comprehensive specification for the use of externally-bonded FRP materials to strengthen existing structures. Despite the recent development of theoretical and empirical models by different authors, debonding failure mechanisms are still found to be complicated processes that are not fully understood making it difficult for the engineers to predict the failure load and provide appropriate levels of safety to prevent the failure of FRP-strengthened concrete beams. The objective of this work is to propose an appropriate design equation with the corresponding safety factors that can be used during the design of a strengthening scheme to enhance the load carrying capacity of existing concrete bridge beams. To this end, experimental results, collected in two different databases divided into end debonding and intermediate crack induced debonding (or IC debonding), are compared to analytical models to determine the most appropriate models. The database was

carefully constructed by Ceci (2009) from an extensive survey of the published literature. Using the models which provide the best predictions of the failure loads, a reliability-based calibration is carried out to recommend appropriate safety factors.

## 2. DEBONDING STRENGTH MODELS

To compare the debonding strength models, a large database of experimental test results was assembled from the available literature (Ceci 2009). The database was assembled from the results of tests that satisfy the following selection criteria: a) failure of the beam was due to plate end debonding or IC debonding; b) the FRP plate was neither prestressed nor anchored in any form at its ends; c) the beam never experienced loading before being loaded to debonding failure; d) sufficient details about the pertinent geometric and material parameters were provided to enable the results to be used with confidence. The total database consists of the results of 161 tests on RC beams reinforced with FRP plates that failed by end debonding and 187 tests on RC beams reinforced with FRP plates that failed by IC debonding. The database was divided based on the type of material (carbon, glass or aramid FRP) and application (wet lay-up or prepreg). The comparison between the different models was based on the following parameters: a) average of difference, b) Bias and c) COV, defined as:

$$\Delta V = \text{average} \left( \frac{V_{an} - V_{exp}}{V_{exp}} [\%] \right) \quad \text{bias} = \mu = \text{average} \left( x_i = \frac{V_{exp}}{V_{an}} \right) \quad COV = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left( \frac{x_i}{\mu} - 1 \right)^2} [\%] \quad (1)$$

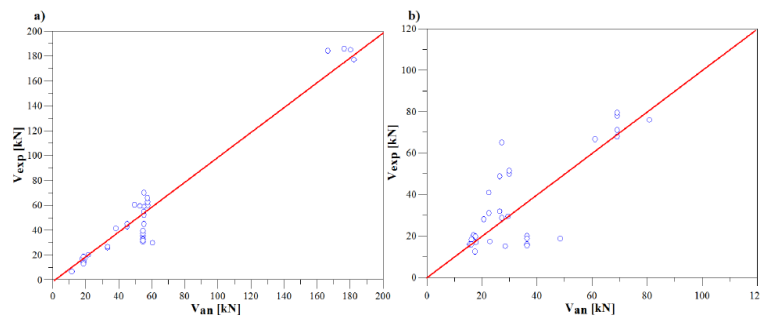
$V_{an}$  is the analytically predicted load at failure,  $V_{exp}$  is the experimentally recorded load at failure and  $N$  is the total number of comparisons. A good model is characterized by a low dispersion of data expressed in terms of a low COV and low average for the difference between measured and predicted results.

### 2.1 Selection of end-debonding model

Thirteen available models were reviewed divided into three groups: shear capacity based models (Ahmed and Van Germert (cited by Smith and Teng 2002), Jansze (cited by Smith and Teng 2002), Smith and Teng 2002, Teng and Yao 2007) concrete tooth based models (Raoof and Zhang (cited by Smith and Teng 2002), Wang and Ling (cited by Smith and Teng 2002), Raoof and Hassanen with two models (cited by Smith and Teng 2002), Colotti et al. 2004), interfacial stress based models (Ziraba et al. 1995 with two models, Casas and Pascual 2007). A summary of the comparisons is provided in Table 1. The model which gave the best values of bias and coefficient of variation (COV) is the one proposed by Casas and Pascual (2007) which considers the interaction between FRP, the resin and the concrete. The comparison in Table 1 was done considering only carbon sheets divided into carbon wet lay-up sheets (C-W) and carbon prepreg plates (C-P) group. Estimating the strength of beams reinforced with carbon sheets applied by wet lay-up could be difficult because of the variability in the resin thickness  $t_a$ . This problem is further aggravated by the fact that many experimental studies did not provide any value for  $t_a$ . Consequently, most existing models do not take into account the behaviour at the interface between concrete and resin which are important even when the end debonding failure takes place in the concrete cover. Only Ziraba et al. model and Casas and Pascual's model consider interfacial debonding.

These two models require as input the value of Young's modulus of the resin and its thickness. Applying the selected models to only the data sets that provide information on the resin characteristics, it was demonstrated that the prediction of failure load for beams that failed due to end debonding is most accurate when using Casas and Pascual's model (see Figures 1 and 2). The aim of the model selection is to choose a model which can give good predictions for both C-W and C-P.

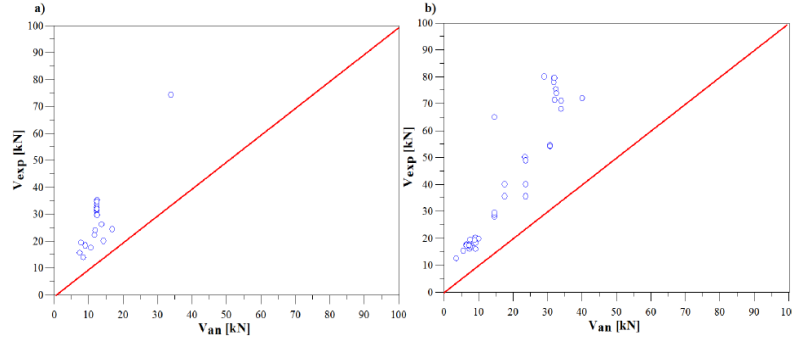
	C-W Data				C-P Data			
	Average of difference	Bias	COV	No. of valid tests	Average of difference	Bias	COV	No. of valid tests
Smith and Teng (2002)	35,7%	1,66	27,0%	69	34,7%	1,62	26,8%	39
Colotti et al. (2004)	17,5%	0,90	23,6%	55	10,2%	1,09	39,8%	34
Teng and Yao, AS600 (2007)	41,5%	1,96	36,4%	90	39,6%	1,84	34,8%	59
Teng and Yao, ACI318 (2007)	21,1%	1,45	34,1%	90	19,5%	1,41	37,9%	59
Teng and Yao, BS8110 (2007)	26,6%	1,57	38,9%	90	22,4%	1,44	36,0%	59
Casas and Pascual (2007)	52,6%	2,21	20,1%	19	54,1%	2,27	23,4%	38
Ziraba et al. II (1995)	11,9%	1,17	17,7%	19	6,9%	1,26	40,9%	38
Jansze (1997)	77,8%	0,68	44,0%	77	82,1%	0,64	43,1%	50
Ahmed and van Gemert (1999)	69,2%	0,67	47,0%	77	51,3%	0,82	68,3%	50
Ziraba et al. I (1995)	32,3%	1,63	31,1%	19	32,1%	2,09	62,5%	38
Raoof and Zhang (1997)	27,3%	1,41	61,2%	90	12,7%	1,68	70,1%	59
Wang and Ling (1998)	26,1%	1,43	61,0%	90	7,7%	1,62	76,4%	59
Raoof and Hassanen I (2000)	7,7%	1,55	66,2%	90	27,1%	2,10	89,7%	59
Raoof and Hassanen II (2000)	22,0%	2,27	84,1%	90	49,7%	3,11	103,8%	59



**Fig. 1. Test results vs predictions of Colotti et al. (2004). a)CFRP wet lay-up system (55 valid tests); b)CFRP prepeg system (34 valid tests).**

## 2.2 Selection of intermediate crack induced debonding model

The records for tests where failure occurred due to debonding near intermediate flexural cracks did not provide any information about the resin's elastic modulus,  $E_a$ . Only 26 tests (22 RC beams reinforced with CFRP) reported the values of the resin's thickness. To compensate for the missing information on  $E_a$ , it was decided to use an average value of  $E_a = 7389$  MPa based on the information provided in end debonding database (Ceci 2009). A parametric analysis has shown that the final results are not sensitive to changes in this assumed value (Ceci 2009). Due to the low number of tests performed on beams with C-W, in this case no distinction is made regarding the method of installation. Casas and Pascual model gives good results for this failure mode as well. The prediction of the load at failure is even better than for beams that failed due to end debonding.



**Fig. 2. Test results vs predictions of Casas and Pascual (2007). a)CFRP wet lay-up system (19 valid tests); b)CFRP prepreg system (38 valid tests).**

### 3. CALIBRATION OF PARTIAL SAFETY FACTORS

Based on the analysis described in Section 2, it was decided to use the Casas and Pascual model as the basis for proposing a set of design specifications. The proposed design equation is:

$$\phi M_u \geq M_{nom.req.} \quad (2)$$

where  $M_u$  is the ultimate moment resistance and  $M_{nom.req.}$  is the required nominal moment.  $M_u$  can be evaluated as:

$$M_u = \left( A_s f_{s,d} \left( d - \frac{\alpha y_n}{2} \right) + A'_s f'_{s,d} \left( \frac{\alpha y_n}{2} - d'' \right) + T_{u,frp} b_{frp} \left( d_{frp} - \frac{\alpha y_n}{2} \right) \right) \quad (3)$$

where  $A_s$  is the area of tension steel,  $A'_s$  is the area of compression steel,  $d$  is the depth from the compression face to the tension steel,  $d''$  is the depth from the compression face to the compression steel,  $\alpha$  is a parameter of stress block,  $y_n$  is the depth of the neutral axis,  $b_{frp}$  is the width of FRP and  $d_{frp}$  is the total depth of the section.  $f_s$  is the tensile strength of the tension steel,  $f'_s$  is the tensile strength of the compression steel and  $T_{u,frp}$  is the force per unit width at the FRP when failure due to debonding occurs, defined by Casas and Pascual (2007):

$$T_{u,frp} = \tau_{max} L_e \quad (4)$$

where  $L_e = \sqrt{E_{frp} t_{frp} \cdot \frac{g_r + g_c}{g_r g_c}}$  and  $\tau_{max} = 0,996 \sqrt{f_c}$ , with  $f_c$  the concrete compressive strength and  $L_e$  is the effective bond length;  $g_r$  and  $g_c$  are the shear stiffness for resin and concrete, respectively.

Due to the high level of uncertainty associated with estimating the strength of such reinforced beams, it is important that the specifications include the proper partial safety factors  $\Phi$  (see equation 2). The resistance factors were calibrated to meet a target reliability index of 3,5 for loads to be applied over a design period of 50 years. The Monte Carlo simulation used to calculate the reliability index assumes that the dead loads follow a normal distribution with a bias equal to 1,05 and a COV of 8% (Ceci 2009). A Gumbel distribution was used to represent the variability of the traffic action,

with a COV of 20% (Ceci 2009). For the variable  $T_{u,frp}$ , a Normal distribution is assumed with the parameters provided in Table 2.

failure mode	material	Bias	COV
end debonding	C-W	2,21	20,10%
	C-P	2,27	23,38%
IC induced debonding	CFRP	1,80	22,83%

**Table 2. Values of bias and COV used in the calibration.**

Bridge	$\bar{\epsilon}_{corr}$	$b_{frp}$ (mm)	$t_{frp}$ (mm)	$\phi$
B10RC	0,00	2100	0,19	0,654
	0,10	2100	3,80	0,654
S1622PT	0,00	9000	4,27	0,572
S2033PT	0,00	3000	0,15	0,559
	0,10	6000	3,95	0,554
	0,15	6000	7,21	0,557
G40PT	0,00	6000	5,88	0,513
C4256PT	0,15	2000	1,81	0,605
	0,20	4000	3,65	0,604
	0,25	6000	5,62	0,604

**Table 3. IC debonding. Summary of resistance factors ( $\beta = 3,5$ ).**

A set of typical bridges representing the most common in the highway network was first defined. The set included both, continuous and simply supported bridges. The span lengths were also chosen to represent the most typical situations, and their cross sectional shapes were determined as a function of these lengths, according to common bridge engineering practice. The selected bridges have continuous and simply supported spans ranging from 10m to 56m.

a)	Bridge	$\bar{\epsilon}_{corr}$	$b_{frp}$ (mm)	$t_{frp}$ (mm)	$\phi$
	B12RC	0,10	2100	0,02	0,990
		0,15	2100	0,51	0,991
		0,20	2100	1,69	1,000
	B16RC	0,15	2100	0,21	0,970
		0,20	2100	1,51	0,970
		0,25	2100	4,0	0,970
	B20RC	0,00	2100	0,36	0,946
		0,10	2100	4,74	0,947
	S1622PT	0,30	2000	0,95	0,948
		0,35	3000	3,97	0,949
		0,40	5000	4,23	0,949
	S2033PT	0,40	2000	0,21	0,920
		0,45	2500	5,01	0,921
		0,50	4000	6,61	0,923
		0,55	6000	6,54	0,919
	G40PT	0,40	1000	1,64	0,915
		0,45	5000	5,05	0,914
		0,50	6000	8,46	0,905
	C4256PT	0,45	1000	0,22	0,956
		0,50	3000	3,15	0,955
		0,55	6000	3,89	0,954

b)	Bridge	$\bar{\epsilon}_{corr}$	$b_{frp}$ (mm)	$t_{frp}$ (mm)	$\phi$
	B10RC	0,00	2100	0,26	0,801
		0,10	2100	3,03	0,800
		0,15	2100	5,43	0,801
	B16RC	0,00	2100	5,83	0,743
	S1622PT	0,10	2000	0,20	0,740
		0,15	2000	5,63	0,743
		0,20	5000	3,13	0,737
		0,25	6000	4,77	0,741
	S2033PT	0,20	2000	1,12	0,685
		0,25	3500	4,74	0,680
		0,30	5000	6,61	0,677
		0,35	6000	8,56	0,678
	G40PT	0,15	4000	2,73	0,628
		0,20	6000	5,78	0,626
	C4256PT	0,30	1000	2,65	0,740
		0,35	3000	4,82	0,739
		0,40	5000	6,86	0,739
		0,45	6100	10,4	0,739

**Table 4. End debonding. Summary of resistance factors. a) wet lay-up carbon sheets b) prepreg carbon plates ( $\beta = 3,5$ ).**

The bridge cross sections were first designed to satisfy the current criteria. The bridge members were assumed to have lost a certain percentage of their moment capacity due

to corrosion [see  $i_{\text{corr}}$  in Tables 3 and 4]. The area of required FRP sheets was designed with equation (3) and the safety factors that led to the target reliability index were obtained (Tables 3 and 4). The final safety factor values proposed are reported in Table 5. A lower Safety Factor is observed for IC debonding because in this case the bias of 1.80 includes a lower embedded safety factor than the 2.21 and 2.27 observed for the end debonding cases.

#### 4. CONCLUSIONS

A calibration of safety factors for use in the design of RC strengthening schemes was executed so that typical bridge configurations with different levels of deterioration would be strengthened to provide a uniform reliability level equal to 3.5. To prevent the end-debonding failure mode, four different safety factors are proposed to cover bridges strengthened using the wet lay-up method or the pre-peg method for prestressed or reinforced concrete beams (see Table 5).

Mode of failure	Type of FRP	$\phi_{RC}$	$\phi_{PT}$
End debonding	C-W	1,00	0,95
	C-P	0,80	0,70
I-C induced debonding	CFRP	0,60	0,60

**Table 5. Summary of proposed safety factors. (RC= reinforced, PT = prestressed).**

#### ACKNOWLEDGEMENTS

The authors would like to thank the Spanish Ministry of Education (BIA2010-16332)

#### REFERENCES

- CECI, A.M. (2009). *Development of design specifications for strengthening deteriorated concrete bridge elements using externally applied FRP sheets*. Master Thesis, Technical University of Catalonia, Barcelona
- SMITH, S.T. AND TENG, J.G. (2002). FRP-strengthened RC beams. I: review of debonding strength models. *Eng Struct*, 24, pp.385-395.
- SMITH, S.T. AND TENG, J.G. (2002). FRP-strengthened RC beams. II: assessment of debonding strength models. *Eng Struct*, 24, pp.397-417.
- TENG, J.G. AND YAO (2007). Plate end debonding in FRP-plated RC beams II: Strength model. *Eng Struct*, 29, pp.2472-2486.
- COLOTTI, V., SPADEA, G. AND SWAMY, R.N. (2004). Structural model to predict the failure behavior of plated reinforced concrete beams. *J Comp Construct*, 8(2), pp.104-122.
- ZIRABA, Y.N., BASUNBUL, I.A., AZAD, A.K., AL-SULAIMANU, G.J. AND SHARIF, A.M. (1995). Combined experimental-numerical approach to characterization of steel-glue-concrete interface. *Mat and Struct*, 28(9), pp.518-525.
- CASAS, J.R. AND PASCUAL, J. (2007). Debonding of FRP in bending: Simplified model and experimental validation. *Constr and Build Mat*, 21, pp.1940-1949.
- WU, A. AND NIU, H. (2007). Prediction of crack-induced debonding failure in R/C Structures flexurally strengthened with externally bonded FRP composites. *Doboku Gakkai Ronbunshuu E*, 63(4), pp. 620-639.



## **Influencia de la relación tensión-deslizamiento en el comportamiento de la interfase FRP-Hormigón**

**J. López, J. Fernández, E. González**

Departamento de Ingeniería Civil-Construcción, E.T.S. de Ingenieros de Caminos, Canales y Puertos, Universidad Politécnica de Madrid, España.

### **RESUMEN**

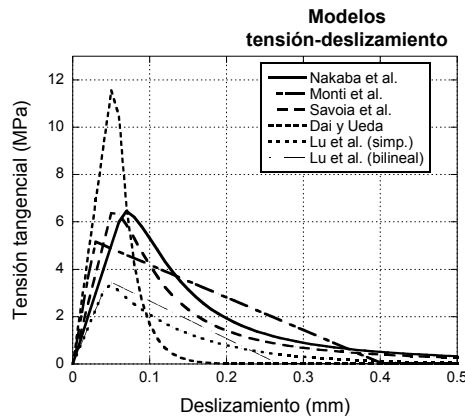
En el presente trabajo se han analizado los modelos tensión-deslizamiento más divulgados para estudiar las tensiones en la interfase FRP-Hormigón y la carga máxima mediante su implementación en una de las principales técnicas de cálculo numérico fácilmente programable y aplicable para el caso en el que se tiene tracción en ambos extremos de la banda FRP. Los resultados se comparan con las soluciones analíticas encontradas en la literatura, las cuales están limitadas a los casos de una función tensión-deslizamiento lineal y bilineal. Finalmente, se contrasta la teoría con los resultados experimentales obtenidos de ensayos de tipología análoga al método beam-test empleado comúnmente para medir la adherencia de barras de acero.

### **1. INTRODUCCIÓN**

El uso de materiales compuestos para el refuerzo, reparación y rehabilitación de estructuras de hormigón se ha convertido en una técnica muy recurrente en la última década. Con independencia de la técnica del refuerzo, uno de los principales condicionantes del diseño es el fallo de la adherencia entre el hormigón y el material compuesto, atribuida generalmente a las tensiones en la interfase. Como resultado, existen varios modelos para la transferencia de las tensiones entre el material compuesto y el hormigón, así como diversos métodos de ensayo. En la mayoría de los casos, el análisis del comportamiento de la interfase se realiza definiendo su capacidad para adoptar tensiones en función del desplazamiento relativo de los adherentes (función tensión-deslizamiento) debido a que el espesor de la capa del adhesivo es tan pequeño y variable que no resulta adecuado modelizarlo como elemento independiente.

### **2. FUNCIÓN TENSIÓN-DESLIZAMIENTO**

Existen numerosos modelos propuestos por la comunidad de investigadores, entre los que destacan los de Neubauer et al. (1999), Nakaba et al. (2001), Monti et al. (2003), Savoia et al. (2003), Dai et al. (2003) y Lu et al. (2005). Todos los modelos se caracterizan por una rama ascendente hasta alcanzar la tensión máxima asociada a un deslizamiento  $\delta_0$ , seguida de un “ablandamiento” (atribuido a la microfisuración del hormigón) hasta que la tensión es nula para un deslizamiento  $\delta_u$ .

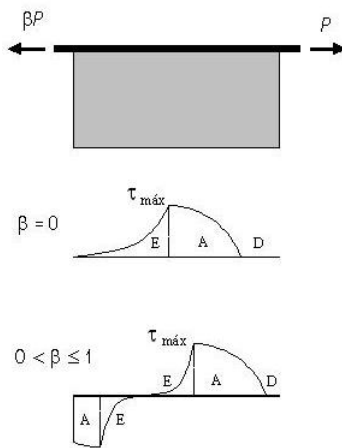


**Fig. 1. Funciones tensión-deslizamiento.**

El cálculo de los parámetros ha sido un tema de constante investigación. En la mayoría de los modelos las variables son la resistencia a compresión del hormigón, la geometría y las propiedades mecánicas del refuerzo. Cabe señalar que la mayoría de las investigaciones indican que el fallo se produce en el hormigón, en una capa de 1 a 2 mm de espesor. En la Figura 1 están representadas las funciones tensión-deslizamiento analizadas en el presente trabajo con los datos de los ensayos beam-test.

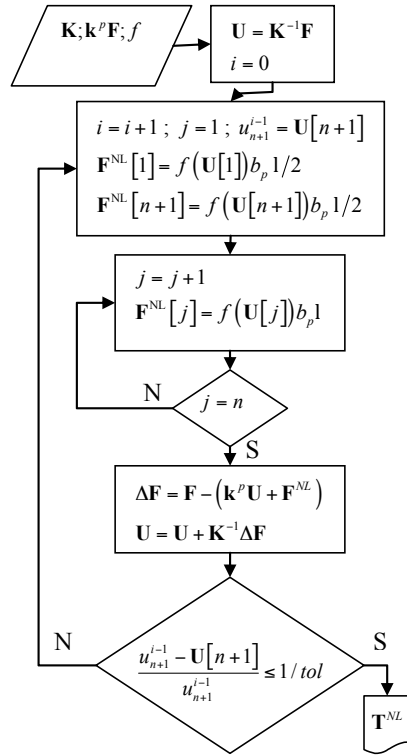
### 3. TENSIONES EN LA INTERFASE FRP-HORMIGÓN

Las expresiones analíticas encontradas en la literatura que definen las tensiones en la interfase y que siguen el enfoque descrito anteriormente, están limitadas a relaciones tensión deslizamiento lineal o bilineal (Teng et al. 2006, Wang 2006). Además las soluciones presentadas por los investigadores necesariamente están separadas por etapas. El análisis está basado en asumir un comportamiento elástico lineal de los materiales y adoptar como ecuación constitutiva una función tensión-deslizamiento (lineal o bilineal) que caracteriza a la interfase. De esta manera, para una ley tensión-deslizamiento bilineal, se tiene que la interfase experimenta inicialmente una etapa elástica (E), posteriormente una etapa de ablandamiento (A) para finalizar con el despegue (D). A lo largo de la longitud adherida  $l_b$  la interfase puede experimentar una, dos o las tres etapas para un determinado valor de la carga  $T_p$ , dependiendo de la longitud adherida, los parámetros de la relación tensión-deslizamiento y el valor de la carga. Si ambos extremos del refuerzo están sometidos a tracción, se tendrán distribuciones en ambos lados del bloque de hormigón; sin embargo, en función de la relación  $\beta$  de las cargas sobre los extremos de la banda FRP y la longitud del bloque, se tendrán diferentes configuraciones de

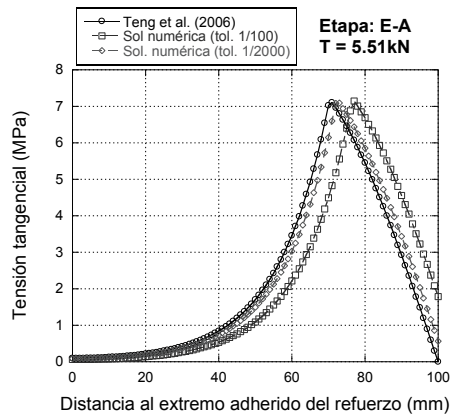


**Fig. 2. Etapas del proceso de despegue.**

zonas tensionales. Nótese que cuando la ley tensión-deslizamiento es lineal (sólo rama descendente), la etapa (E) es omitida.



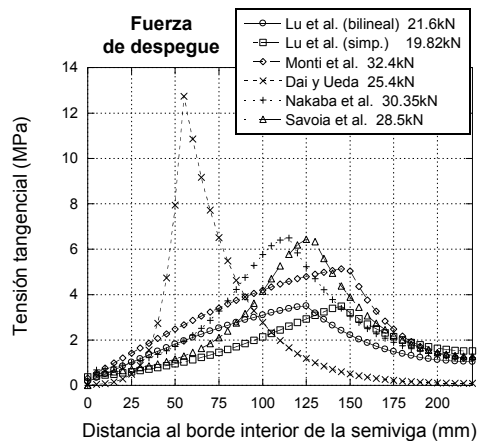
**Fig. 3. Diagrama de flujo para el análisis de las tensiones en la interfase.**



**Fig. 4. Solución analítica vs solución numérica.**

Una alternativa para analizar las tensiones en la interfase para un determinado modelo tensión-deslizamiento, sin necesidad de recurrir a un programa sofisticado de elementos finitos, es implantar dicha función en un método numérico de análisis no lineal, modelizando la interfase con elementos tipo muelle sustentados en un medio rígido (soporte de hormigón), el laminado FRP como elemento que sólo admite tensión axial y asumiendo que la función tensión-deslizamiento tiene un comportamiento lineal hasta alcanzar la tensión máxima  $\tau_{max}$ . El diagrama de flujo se muestra en la Figura 3.  $\mathbf{K}$  es la matriz de rigidez del sistema,  $\mathbf{k}^p$  la matriz de rigidez del elemento FRP,  $\mathbf{U}$  es el vector de desplazamientos,  $f$  es la función tensión-deslizamiento,  $b_p$  es el ancho del refuerzo,  $l$  es la separación entre nodos,  $\mathbf{F}^{NL}$  y  $\mathbf{T}^{NL}$  son respectivamente los vectores de fuerzas y tensiones de la aproximación no lineal.

En la Figura 4 se muestra una comparación entre la solución analítica de Teng et al. (2006) y la solución numérica de un ejemplo proporcionado por el mismo autor cuyos datos son:  $E_p = 256$  GPa,  $t_p = 0.165$  mm,  $b_p = 25$  mm y  $L = 100$  mm. Los parámetros de la ley tensión-deslizamiento bilineal son  $\delta_u = 0.16$  mm,  $\delta_o = 0.034$  mm,  $\tau_{max} = 7.2$  MPa.

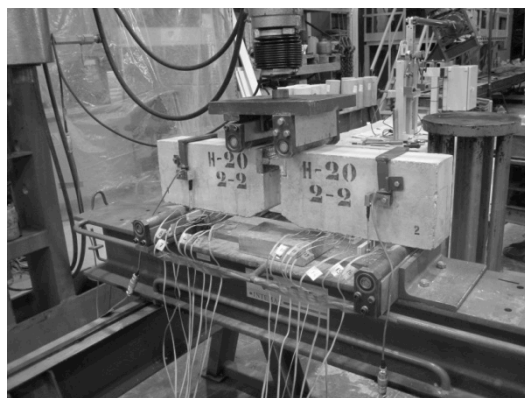


**Fig. 5. Tensiones tangenciales dadas por las diferentes funciones tensión-deslizamiento.**

debido a que se alcanza la tensión máxima en un deslizamiento muy pequeño en comparación con el deslizamiento que da inicio al despegue. La Figura 5 muestra la distribución de las tensión tangenciales dada por cada una de las funciones tensión-deslizamiento al inicio del despegue.

#### 4. COMPROBACIÓN EXPERIMENTAL

Se realizaron 5 beam-test para obtener la carga de despegue. La geometría de las piezas está recogida en la Norma UNE-EN 10080 (viga de ensayo tipo A). El refuerzo se



**Fig. 6. Pieza H20-2-2.**

La Tabla 1 recoge los valores de la carga de despegue  $P_d$  y la correspondiente tracción sobre la banda FRP  $T_{pd}$ , tanto de los ensayos como los obtenidos del análisis del apartado anterior. La tensión tangencial que se transmite al hormigón se calcula

A partir del análisis anterior, la solución numérica se considera lo suficientemente precisa a fin de evaluar diferentes formas del ablandamiento (*softening*) de la ley tensión-deslizamiento. En el presente trabajo no se analiza el modelo de Neubauer et al. (1999) debido a que sólo toma en cuenta la rama ascendente; tampoco se ha analizado el modelo preciso de Lu et al. (2005) debido a que la única diferencia con el modelo simplificado es la rama ascendente (en el análisis numérico se asume un comportamiento lineal en todos los casos), además, los autores consideran que la forma no lineal de la rama ascendente no es importante

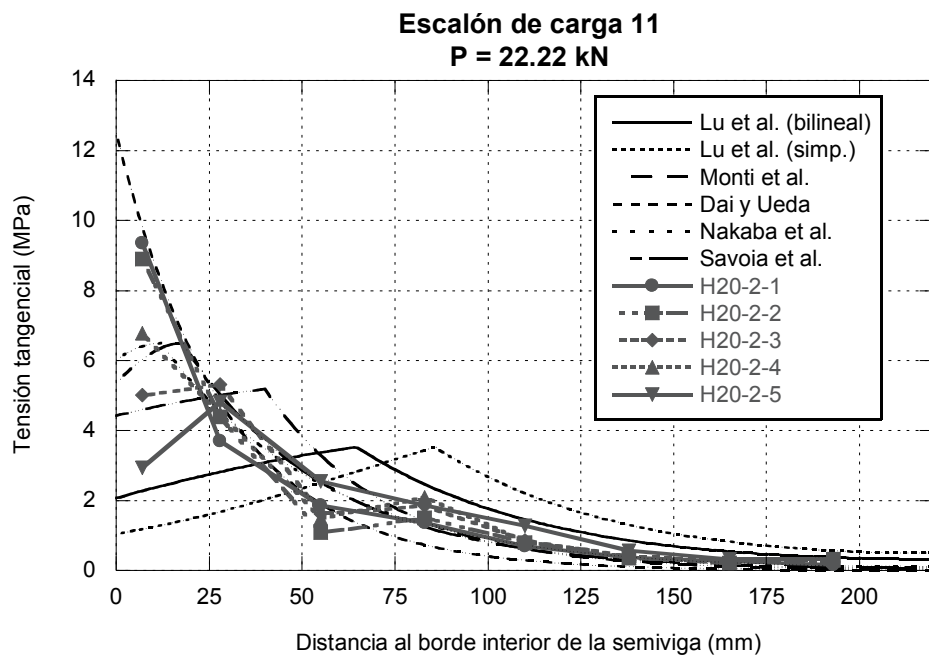
debido a que se alcanza la tensión máxima en un deslizamiento muy pequeño en comparación con el deslizamiento que da inicio al despegue. La Figura 5 muestra la distribución de las tensión tangenciales dada por cada una de las funciones tensión-deslizamiento al inicio del despegue.

Se adhirió una longitud de 220 mm en cada semiviga. Para estudiar las tensiones en la intertase en cada semiviga se dispusieron ocho bandas extensométricas. Los escalones de carga se establecieron para incrementos de la tensión media de adherencia de 0.15 MPa. La resistencia a compresión del hormigón el día del ensayo fue de 25.9 MPa y la de tracción de 2.35 MPa. En la Figura 6 se muestra el ensayo de la pieza H20-2-2.

indirectamente a partir de la deformación de la banda FRP en dos puntos de medida consecutivos. La diferencia de dichas deformaciones da una aproximación de la fuerza que se transmite al hormigón a lo largo de su separación. En la Figura 7 se muestran las distribuciones de las tensiones tangenciales para el escalón de carga 11 dadas por cada uno de los modelos tensión-deslizamiento y las obtenidas de los ensayos, en la semiviga en la que se produjo el despegue.

	H20 2-1	H20 2-2	H20 2-3	H20 2-4	H20 2-5	Nakaba et al. (2001)	Dai et al. (2003)	Savoia et al. (2003)	Monti et al. (2003)	Lu et al. (2005) (bilineal)	Lu et al. (2005) (simp.)
$P_d$ (kN)	30.29	30.29	34.08	30.29	30.29	36.98	30.90	34.79	39.42	26.28	24.94
$T_{pd}$ (kN)	24.89	24.89	28.01	24.89	24.89	30.35	25.40	28.50	32.40	21.60	19.82

**Tabla 1. Carga de despegue.**



**Fig. 7. Tensiones tangenciales.**

## 5. CONCLUSIONES

A partir del análisis realizado y aun teniendo en cuenta el número de ensayos pueden establecerse las siguientes conclusiones:

- Los modelos que incluyen las propiedades mecánicas del adhesivo, pueden alejarse de la realidad cuando el espesor es muy pequeño debido a que no se tiene certeza de su verdadero valor ni de su uniformidad, como sucede en el modelo de Dai et al. (2003) del que se obtiene una tensión máxima muy por encima de los valores comunes; no obstante, debido a la forma de la función tensión-deslizamiento, este hecho no se traslada a la fuerza de despegue.
- De los modelos que se obtuvieron valores de la fuerza de despegue cercana a los valores experimentales (Dai et al. 2003, Savoia et al. 2003 y Lu et al. 2005), la distribución de las tensiones tangenciales difiere significativamente. Esta diferencia se observa aun entre los propios resultados experimentales de las piezas que fallaron a la misma carga, debido en gran parte a la incertidumbre que encierra el proceso de fisuración en el hormigón, pues el fallo se produjo en todos los casos en una capa de 1 a 2mm de espesor del sustrato de hormigón.
- En vista de los resultados obtenidos, los autores consideran oportuno avanzar en la experimentación aumentando el abanico de resistencias del hormigón y analizando diferentes espesores del adhesivo.

## REFERENCIAS

- DAI J. G. and UEDA T. (2003). Local bond stress slip relations for FRP sheets-concrete interfaces. *Fibre-reinforcement polymer: Reinforcement for concrete structures*, vols 1 and 2, proceedings. pp. 143-152.
- LU X. Z., TENG J. G., YE L. P. and JIANG J. J. (2005). Bond-slip models for FRP sheets/plates bonded to concrete. *Engineering structures*. Vol. 27, No. 6, pp. 920-937.
- MONTI G., RENZELLI M. and LUCIANI P. (2003). FRP adhesion in uncracked and cracked concrete zones. *Fibre-reinforcement polymer: Reinforcement for concrete structures*, vols 1 and 2, proceedings. pp. 183-192.
- NAKABA K., KANAKUBO T., FURUTA T. and YOSHIKAWA H. (2001). Bond behavior between fiber-reinforced polymer laminates and concrete. *ACI structural journal*. Vol. 98, No. 3, pp. 359-367.
- NEUBAUER U. and ROSTASY F. S. (1999). Bond failure of concrete fiber reinforced polymer plates at inclined cracks—experiments and fracture mechanics model. *Special publication*. Vol. 188, pp. 369-382.
- SAVOIA M., FERRACUTI B. and MAZZOTTI C. (2003). Non linear bond-slip law for FRP-concrete interface. *Fibre-reinforcement polymer: Reinforcement for concrete structures*, vols 1 and 2, proceedings. pp. 163-172.
- TENG J. G., YUAN H. and CHEN J. F. (2006). FRP-to-concrete interfaces between two adjacent cracks: Theoretical model for debonding failure. *International journal of solids and structures*. Vol. 43, No. 18-19, pp. 5750-5778.
- WANG JIALAI. (2007). Cohesive-bridging zone model of FRP-concrete interface debonding. *Engineering fracture mechanics*. Vol. 74, No. 17, pp. 2643-2658.

## **Rehabilitation of masonry arches with advanced composite materials**

**L. Garmendia,**

Tecnalia, c/Geldo-Parque Tecnológico de Bizkaia. Ed. 700, 48160 Derio, Spain.

**J.T. San-José,**

Tecnalia, c/Geldo-Parque Tecnológico de Bizkaia. Ed. 700, 48160 Derio, Spain.

University of the Basque Country, Dept. of Engineering of Materials. c/ Alameda Urquijo s/n, 48013 Bilbao, Spain.

**P. Larrinaga, D. García, R. San-Mateos, J. Díez**

Tecnalia, c/Geldo-Parque Tecnológico de Bizkaia. Ed. 700, 48160 Derio, Spain.

### **ABSTRACT**

Masonry structures are part of our cultural heritage. However, the majority of them are deteriorated because they are subjected to different conditions from those that were designed. This paper aims to present the strengthening and testing of full scale masonry arches in order to contribute to the maintenance of built heritage; recovering their performance, preventing the brittle collapse and increasing the load capacity of these structures. For this purpose, a compatible and minimally invasive strengthening technique based on Basalt Textile Reinforced Mortar (BTRM) is developed. The experimental campaign consists of the physical and mechanical characterisation of the constitutive materials of the stony structures and the strengthening textile and mortar. Later on, the TRM has been characterised by means of pure tensile tests. Finally, twelve stone arches were erected, strengthened and tested. The purpose is to compare the mechanical behaviour up to failure of both non-strengthened and strengthened structures varying position of the reinforcement. As a result, the physical compatibility between stone substrate and strengthening composite material and the mechanical effectiveness of the technique has been proved.

### **1. INTRODUCTION**

Masonry arches may be found in a large number of buildings and they constitute a fundamental part of architectonic heritage, of immense functional and cultural importance, which are still used nowadays. In the specific case of the Spanish state, the national highway grid was 22,500 km long in the year 2000, taking up 80% of the total road traffic. According to the general bridge inventory, arch masonry bridges constitute the 30% of the total number of bridges (Martín-Caro 2001). In the case of the railways of the Spanish State, almost 45% of their structures are made of masonry (Adif 2007). In Europe, the International Union of Railways states that 70% of the masonry structures are between 100 and 150 years old and 12% are even older than that. Furthermore, a great number of the arches that we find today are subjected to conditions different to those for which they were designed. As a consequence, it is important to evaluate the structural safety of the building and later, if so required, to design a reinforcement solution.

Effective reinforcement restores structural performance, increases load capacity and prevents brittle collapse. One of the most important factors in the selection of a reinforcement system depends on its compatibility with the substrate or structure. In this article, Textile Reinforced Mortar (TRM) has been proposed as an alternative to the traditional strengthening techniques as well as to the more traditional Fibre Reinforced Polymers (FRP) (Foraboschi 2004; Oliveira et al. 2006). On the one hand, the traditional strengthening techniques can be heavy solutions that increase the rigidity of the original structure and are difficult to be performed. On the other hand, the use of Fibre Reinforced Polymers (FRP) has become popular and worldwide accepted for retrofitting masonry historical structures. It enables masonry structures to bear tensile stresses enhancing their load carrying capacity with minimal addition of dead load (Valluzzi et al. 2001; Basilio 2007). Nevertheless, several constraints associated with FRP should be mentioned: it cannot be applied over humid substrates, it should be applied within a range of temperatures, it cannot resist temperatures over  $+110^{\circ}\text{C}$ ÷ $150^{\circ}\text{C}$ , it is prone to brittle collapse and can be incompatible (San-José 2007) with the parent material (chemical and physical incompatibility, poor flexibility to adjust to building deformations and poor water vapour permeability).

TRM is a composite material that consists of textiles embedded in an organic matrix mortar. As a result, the following advantages can be highlighted: water vapour permeability, ease of application (including on humid substrates), fire resistance, no toxic emissions, adaptability to complex surfaces and low cost. Experimental results showed that glass fibres, which exhibit lower mechanical properties than carbon fibres, strengthened masonry arches more efficiently against collapse mechanisms, and exhibited higher strength and better global ductility (Valluzzi et al. 2001). Thus, basalt textiles, which have similar properties to alkali-resistant glass fibres and a much lower cost than carbon or aramid fibres, were applied in this study. As a consequence, Basalt Textile Reinforced Mortar (BTRM) was obtained.

Validation of the proposed strengthening material (BTRM) was assessed by building, strengthening and testing twelve stone masonry arches. The characterisation of constitutive materials and the strengthening composite material is also included.

## 2. MATERIALS CHARACTERIZATION

### 2.1 Stone and mortars

Sandstone mortar and poor lime-cement mortar were used for the construction of the arches, because of their availability and similarity with the masonry found in many historic buildings. Samples were taken directly during the construction, stored ( $20^{\circ}\text{C}$  and HR 60%) and tested for mechanical characterization (see Table 1) in terms of average compressive resistance ( $f_{cm}$ ), direct tensile resistance ( $f_{tm}$ ), deformability ( $E_{cm}$ ), density ( $\rho$ ) and Poisson coefficient ( $\nu$ ) according to standards.

The type and quality of mortar used in the reinforcement are crucial to the life of a stone building. A cement-free mortar is therefore used (Mape-Antique Strutturale). Furthermore, a first coat of a cement-free base mortar (Mape-Antique Rinzafo) was applied to improve adhesion and add chemical/physical resistance to soluble salts of macro-porous dehumidifying mortars. Mechanical tests results are reported in Table 1.



	$f_{cm}$ [MPa]	$f_{tm}$ [MPa]	$E_{cm}$ [MPa]	$\rho$ [Kg/m <sup>3</sup> ]	$\nu$
Sandstone	21.3	1.18	5935	2011	0.34
Jointing Mortar	2.03	0.60	5039	1625	0.21
MA Rinzafo	12.6	1.2	7.2	1910	0.29
MA Strutturale	21.6	2.2	15.7	1770	0.39

**Table 3. Mechanical properties of the constitutive materials.**

With reference to the physical compatibility, the parameters presented in Table 2 were determined by means of mercury porosimetry.

Mortar type	Sandstone	Jointing Mortar	MA Rinzafo	MA Strutturale
Density [Kg/m <sup>3</sup> ]	2,011	1,625	1,990	1,770
Absorption by capillarity [Kg/m <sup>2</sup> min <sup>-1/2</sup> ]	1.48	1.74	0.18	0.36
Absorption under atmospheric pressure [%]	6.5	-	11.69	15.79
Water vapour permeability [Kg/m s Pa]	-	-	2.97E-12	2.07E-12
Porosity [%]	20.4	34.1	26.44	29.92
Average pore size Ø [µm]	28	-	0.05	0.04
Pore size distribution	Unimodal		Bimodal. Two-pore families. Average size of 0.75 and 0.04 µm.	Unimodal

**Table 2. Physical analysis of the materials.**

## 2.2 Strengthening material

Basalt fibres have, in general, excellent alkali resistance, similar properties to glass fibres, and considerable lower cost than carbon or aramid fibres. The elastic tensile modulus of basalt fibres (82-110 GPa) is higher than that of E-glass fibres (70-75 GPa) as well as the working temperature range (from -260°C to 900°C). Low elongation ratios, and perfectly elastic up to the point of rupture result in fabrics with high levels of dimensional stability that exhibit reasonable suppleness, drape ability, and good resistance to fatigue. Basalt is non-toxic, completely inert and without any environmental restrictions. Furthermore, basalt fibres show excellent "wet ability" (or natural adhesion) to a broad range of binders, coating compounds and matrix materials in composite applications (García 2009). The manufacturing specifications of basalt textile used in this research are given in Table 3.

Density by area	233 g/m <sup>2</sup>
Side length of cell	25 mm
Average thickness: Uniaxial tension	0.0424 mm
Biaxial tension	0.0848 mm

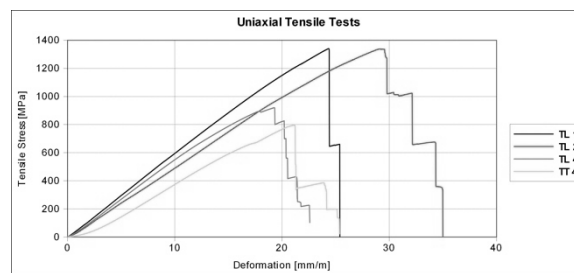
**Table 3. Manufacturing specifications of the basalt textile used in this research.**

Tensile tests were performed on four different types of specimens: one (TL1) and two (TL2) –yarn specimens, loaded in the longitudinal direction and four-yarn specimens, loaded in the longitudinal (TL4) and transversal (TT4) direction (see Figure 1).



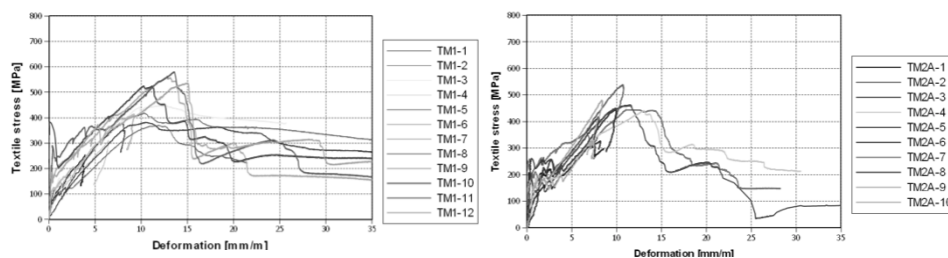
**Fig. 1. Pure tensile tests of four-yarn basalt textile specimen.**

On the whole, 40 specimens 400÷500 mm long were tested. The testing machine displacement rate was 5 mm/min. The results obtained are showed in Figure 2. The tension is obtained from an equivalent section of 1.06 mm<sup>2</sup> per strand. As presented in this figure, the load absorption increases in a linear manner. When the rovings start to break, the load decreases rapidly. It can also be noticed that in the transversal direction, the ultimate strength for 4 rovings is lower than in the longitudinal direction due to the smaller amount of fibres in this direction.



**Fig. 2. Basalt textile uniaxial tensile tests.**

BTRM tensile behaviour was characterised by tensile tests of specimens of 100×10 x 600 mm. They were built with one (TM1) and two (TM2A) layers of basalt textile. The displacement ratio of the test was 0.5mm/min. deformations in the central third part were recorded with four potentiometers. Results are presented in Figure 3.



**Fig. 3. Tensile tests of the BTRM.**

The stress-strain curve shows three stages. The first stage is very stiff. The curve increases quite rapidly and linearly with a higher Young's modulus than each of the materials that compose the composite. This stage finishes with a loss of load due to the formation of initial cracks. In the second stage, the load increases linearly until the

ultimate load is reached. The composite characteristics are mainly influenced by the textile properties. The third and final stage is characterised by the increase in deformation under a constant load.

### 3. ARCH TESTING

To study the effect of the strengthening material twelve stone masonry arches (1.13m span, 0.44m height, 0.25m width, 0.12m thickness) (Figure 4) were constructed, strengthened and tested: 3 control arches (A), 3 strengthened on the extrados (EX), 3 on the intrados (IN) and 3 on both sides (EXIN). Tests were carried out by displacement control until failure and both horizontal and vertical displacements were recorded during the tests.



Fig. 4. Strengthening and testing of arches strengthened on the extrados (left) and on both surfaces (right).

The reinforcement had a first coat of base mortar layer (Mape-Antique Rinzafo) on which the matrix mortar was applied (Mape-Antique Strutturale). Two layers of basalt textile were embedded within the mortar. The total thickness of the strengthening was about 15 mm.

### 4. RESULTS

An arched masonry structure is stable under a given loading condition as long as the thrust line, which represents the internal forces at every cross-section, is kept inside the central core. When the thrust line moves outside the central core, the formation and consequent opening of a crack takes place and a plastic hinge is formed. The appearance of successive hinges forms a mechanism leads the structure to collapse (Heyman 1966).

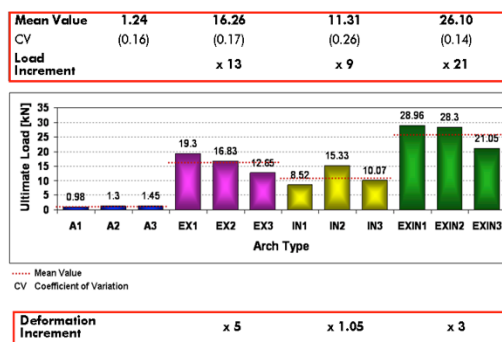


Fig. 5. Results of arch testing.

In this case, different failure modes were observed. Unstrengthened arches presented an abrupt failure while strengthened arches presented a more ductile behaviour and a higher ultimate load (Figure 5). Furthermore, in the arches that were reinforced on the extrados or the intrados, the formation of plastic hinges was accompanied by other failure mechanisms: separation of the reinforcement and slipping between joints.

There is no a unique failure mode for each type of strengthening. In the arches reinforced on both sides, failure of the stony material was reached due to the notorious increase of the ultimate load. It must be considered that tests were performed up to collapse what provoked crushing of the stony material. In real situations, unsafe situations are supposed to be avoided.

## 5. CONCLUSIONS

This paper has presented how the BTRM technique is a promising solution for the strengthening of masonry arches. The inorganic matrix of the mortar presents a series of advantages which are very much in accordance with the requirements for restoration of masonry structures. On the one hand, the physical-characterization of the stone used in the construction of the arches and of the reinforcement mortars show that the hydric properties of the reinforcement materials do not harm the stone. On the other hand, the mechanical validation has been assessed by a laboratory test campaign on individual materials (stone, mortars and textiles), TRM and 12 stone masonry arches. It must be underlined that the average gain in ultimate load of arches were 9 times higher than control arches for those strengthened on the intrados, 13 for those strengthened on the extrados and 21 for those strengthened on both sides.

## ACKNOWLEDGEMENTS

This research programme was funded by the Basque Government through the BIRGAITEK (EKINBERRI 2009-2010) project.

## REFERENCES

- ADIF. (2007). *Inspección y diagnosis de puentes ferroviarios de fábrica*.
- BASILIO, I. (2007). *Strengthening of arched masonry structures with composite materials*. PhD Thesis, University of Minho, Guimaraes, Portugal.
- FORABOSCHI P. (2004). *Strengthening of masonry arches with Fiber-Reinforced Polymer Strips*. Journal of composites for construction. ASCE/MAY/JUNE 2004, 191-202
- GARCÍA D. (2009). *Experimental and numerical analysis of stone masonry walls strengthened with advanced composite materials*. PhD Thesis. Escuela de Ingeniería de Bilbao.
- HEYMAN J., (1966). *The stone skeleton*. Solids Structures, 1966, Vol. 2, pp. 249 to 279. Persamon Press Ltd. Printed in Great Britain
- MARTÍN-CARO JA, (2001). *Análisis estructural de puentes arco de fábrica. Criterios de Comprobación*. PhD Thesis. Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Caminos, Canales y Puertos. Universidad Politécnica de Madrid.
- OLIVEIRA D., BASILIO I., LOURENÇO P., (2006). *FRP strengthening of masonry arches towards an enhanced behaviour*. Bridge maintenance, safety, Management, Life Cycle Performance and Cost, Cruz , Frangopol & Neves (eds). Taylor & Francis Group, London, ISBN 0415403154
- VALLUZZI M.R., VALDEMARCA M., MODENA C., (2001). *Behaviour of brick masonry vaults strengthened by FRP laminates*. ASCE Journal of Composites for Construction, vol. 5(3), 163-169.
- SAN-JOSÉ, J.T., GARCÍA, D., SAN-MATEOS, R. AND MARCOS, I. (2007). *Novelty FRP strengthening systems applied to masonry walls*. Asia-Pacific Conference on FRP in Structures (APFIS). Hong Kong.

## **Compuestos de lana roca con textil para soluciones constructivas de mejora del ruido de impacto**

**R. del Rey, J. A. Fernández, L. Bertó Carbó,**

Instituto para la Gestión Integral de Zonas Costeras. Escuela Politécnica Superior de Gandía. Universitat Politècnica de Valencia, España.

**M. Blanes**

Aitex, Instituto Tecnológico del Textil, España.

### **RESUMEN**

La aparición del Documento Básico de Protección contra el Ruido (DB-HR) del Código Técnico de la Edificación (CTE) plantea el uso de soluciones constructivas donde en, prácticamente todas las soluciones reconocidas es necesaria la colocación adecuada de una lámina flotante para reducir los niveles de ruido de impacto, vibraciones y la transmisión del ruido a través de flancos. La utilización de materiales elásticos como recubrimiento de pavimentos o para formar parte de un suelo flotante es una práctica muy común.

Para valorar la eficacia de estos materiales elásticos se mide la rigidez dinámica. Para obtener este parámetro existe una normativa, la UNE EN 29052-1:1992 que permite la realización de diferentes tipos de ensayos. A partir del valor de la rigidez dinámica, es posible estimar la reducción del nivel de impacto, DL, en un suelo flotante, es decir, esta magnitud nos da información del aislamiento acústico de todo el conjunto constructivo final que conforma el suelo flotante; el forjado base más el suelo flotante del cual forma parte este tipo de láminas. Este parámetro es de gran importancia, de forma que el propio CTE habilita el uso de las láminas flotantes o elásticas en función de él.

Tradicionalmente, los materiales más utilizados como láminas elásticas en los suelos flotantes han sido las lanas minerales de alta densidad (lana de vidrio, de roca, etc.), además láminas plásticas de derivados del petróleo. Existen incluso modelos de predicción del comportamiento acústico de estas lanas minerales que todavía, según se especifica, son tomadas como base para todo tipo de material que se utilice en acústica de la edificación.

La problemática medioambiental asociada a este tipo de lanas minerales ha sido durante mucho tiempo objeto de estudio. Por ello, aunque sea un material no biodegradable, algunos fabricantes de material acústico a base de lana de vidrio o lana de roca han velado por el medioambiente consiguiendo certificados EUCB (European Certification Board for Mineral Wool Products) o buscando la forma de contaminar lo menos posible buscando vertederos dónde poder depositar los residuos de los procesos industriales asociados. Con todo esto, supone un sobreesfuerzo encontrar estos vertederos, y el

riesgo medioambiental no es nulo, ya supone costes económicos, y debe existir formación específica para la manipulación de estas lanas minerales.

Al mismo tiempo se ha convertido en una necesidad poder reutilizar desechos de diferentes ámbitos dándole de nuevo una vida útil. Uno de los sectores industriales que mayores toneladas de residuo produce es el sector textil.

Es por tanto bastante razonable intentar buscar una alternativa a las lanas minerales sustituyendo parte de éstas por fibras textiles, disminuyendo así los riesgos medioambientales pero sin perder propiedades que han hecho durante mucho tiempo a las lanas minerales buenos materiales para el aislamiento acústico.

En este trabajo se comparan los valores de la rigidez dinámica y de la mejora a ruido de impacto (DL) de materiales elaborados a partir de lanas minerales y de materiales de laboratorio (en fase de estudio), donde la lana mineral ha sido sustituida en parte por fibra textil.

## **Metodología de selección de materiales adaptada al diseño de producto**

**I. Retolaza, I. Gaztañaga, J. Pujana, I. Llanos, X. Sagartzazu,**

Área de Mecánica, Centro de investigaciones tecnológicas IKERLAN - IK4 Research Alliance, Arrasate-Mondragón, España.

**M. Zamalloa, J.P. Uribe,**

Área de Tecnologías de Software, Centro de investigaciones tecnológicas IKERLAN - IK4 Research Alliance, Arrasate-Mondragón, España.

**G. Castillo**

Dpto. de Ingeniería Civil, de Materiales y Fabricación, Universidad de Málaga - Escuela de ingenierías, Málaga, España.

### **RESUMEN**

La metodología desarrollada está orientada a agilizar la tarea de selección de materiales en el diseño de producto. Ante la inmensa cantidad de materiales y sus posibles combinaciones (multimateriales), la metodología permite llegar al resultado óptimo de forma automática y en un tiempo reducido, netamente inferior a la búsqueda exhaustiva. En la búsqueda del material/multimaterial óptimo se emplean una base de datos de materiales, un programa de cálculo FEM y un algoritmo genético. El algoritmo genético, mediante una función de evaluación que determina la aptitud de cada material/multimaterial para el problema en cuestión, realiza una búsqueda heurística de la solución óptima. La metodología ha sido probada con un caso práctico de un producto industrial: el techo de una cabina de ascensor. Los resultados obtenidos han sido satisfactorios.

Palabras clave: diseño, selección de materiales, algoritmo genético, composites, multimateriales, optimización.

### **1. INTRODUCCIÓN**

Existen multitud de metodologías de filtrado, selección y optimización de materiales. Sin embargo, no existe una metodología que en la práctica predomine sobre el resto. Entre los métodos que se describen en la literatura, están: método del diagrama (JAHAN, A. et al. 2009) y (EHU - UPV, 2009); método de optimización multiobjetivo (ASHBY, M.F. 2000); métodos de inteligencia artificial (JAHAN, A. et al. 2009); algoritmos genéticos (AGs) (ASHBY, M.F. 2005); metodología desarrollada por C. Monroy en su tesis doctoral (MONROY, C. 2008); entre otros.

Un diseñador necesita herramientas de selección, que una vez planteado correctamente el problema, lo resuelvan de forma automática sin necesidad de su intervención. Sin embargo, las metodologías analizadas necesitan de la intervención del diseñador para

introducir los datos de los materiales, para transferir los resultados de una herramienta informática a otra, etc. Intentando cubrir esta necesidad de disponer de una herramienta automática, durante 2010 en Ikerlan se ha desarrollado una metodología de selección del material óptimo. Ha sido el primer paso en el intento de integrar en la selección de materiales el problema de selección de estructuras multimateriales (sándwich, híbridos...). Ante la inmensa cantidad de materiales y sus posibles combinaciones (multimateriales) existente, la herramienta permite llegar al resultado óptimo de forma automática y en un tiempo reducido, netamente inferior al método determinístico. En la búsqueda del material/multimaterial óptimo se emplean una base de datos de materiales, un programa de cálculo de elementos finitos (EF) y un algoritmo genético. El algoritmo genético realiza una búsqueda heurística de la solución óptima, empleando para ello una función de evaluación (FE) que determina la aptitud o adecuación de multimaterial candidato para el problema en cuestión. La metodología ha sido probada con un caso práctico de un producto industrial (GAZTAÑAGA, I. 2010).

## 2. METODOLOGÍA DE SELECCIÓN

La selección de un material estructurado (en este caso de tipo sándwich) es un problema de búsqueda y optimización. Los Algoritmos Genéticos (AGs) son métodos adaptativos que pueden usarse para resolver este tipo de problemas. Pero para una adecuada convergencia de la metodología, el diseñador ha de plantear el problema debidamente.

El procedimiento, el cual se describe en la Figura 1, es el siguiente:

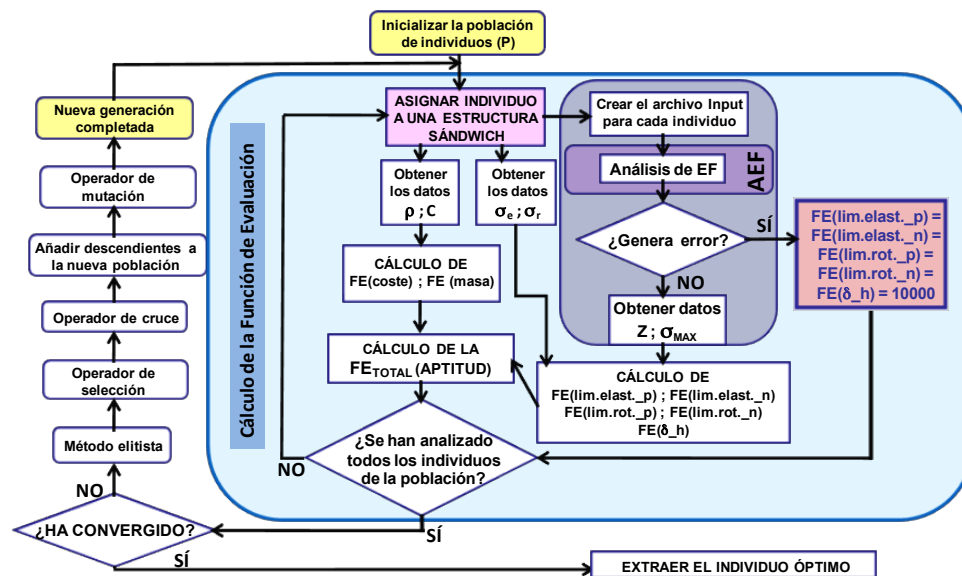


Fig. 1. Diagrama de flujo de la metodología de selección de materiales propuesta por Ikerlan (para el caso práctico analizado).

I. Inicializar la población (P): se generan P individuos de forma aleatoria.



- II. Asignación del individuo a una estructura sándwich real: el individuo es una estructura sándwich ficticia que se asigna al material “real” que presenta las propiedades más similares (en la práctica, al material más cercano en el espacio euclídeo).
- III. Obtención/cálculo de los valores necesarios para la función de evaluación: unos valores se obtienen del cálculo de EF y otros, directamente, de la base de datos de los materiales de la estructura sándwich asignada al individuo, sin necesidad del cálculo de EF.
- IV. Cálculo de la función de evaluación: la función de evaluación total es un sumatorio de funciones de evaluación parciales correspondientes a las distintas restricciones del problema multiplicados por sus respectivos valores de ponderación.
- V. Test de convergencia: se revisa si el problema ha convergido o no. Si la respuesta es negativa, seguimos con el bucle; en caso contrario, el problema ya está resuelto. En este caso, se considera que el problema ha convergido cuando la aptitud del mejor individuo no mejora en unas cuantas generaciones sucesivas.
- VI. Selección de los individuos, aplicación de los operadores genéticos y obtención de la siguiente generación: una vez evaluados todos los candidatos, se seleccionan algunos de ellos, normalmente los más fuertes o adecuados, es decir, aquellos que ocupan los primeros puestos de acuerdo a la función de evaluación, para mezclarlos y mutarlos con objeto de obtener la población para la siguiente generación. Los procesos de evaluación, selección y reproducción (pasos II-VI) se repiten hasta que se cumpla el criterio de convergencia, que generalmente consiste en un número máximo de generaciones o un umbral de mejora.

Esta metodología basada en AGs requiere un proceso previo que se desglosa en las siguientes tareas:

- Creación de una base de datos específica para el problema a resolver: ante la falta de bases de datos completas para los multimateriales (p.ej. paneles sándwich), se genera una base de datos propia exportando datos de un software comercial como CES y otras fuentes de información. Las bases de datos comerciales aportan datos de materiales puros pero no de estructuras de materiales como por ejemplo los núcleos de nido de abeja.
- Definición de la disposición de los genes que componen el cromosoma: se define cuántos genes (propiedades) hacen falta y su posición dentro del cromosoma.
- Elección de la codificación: se definen la longitud y el contenido de cada gen y del cromosoma en global (l).
- Diseño y construcción de una función de evaluación: la función de evaluación se diseña para cada problema de manera específica. Es la función que define el criterio de clasificación de los individuos según su aptitud. Se conoce como aptitud la puntuación que determina el nivel de adaptación del individuo al

problema. El “mejor individuo” es el que optimiza dicha puntuación. Optimizar significa minimizar o maximizar el valor numérico de la función de evaluación.

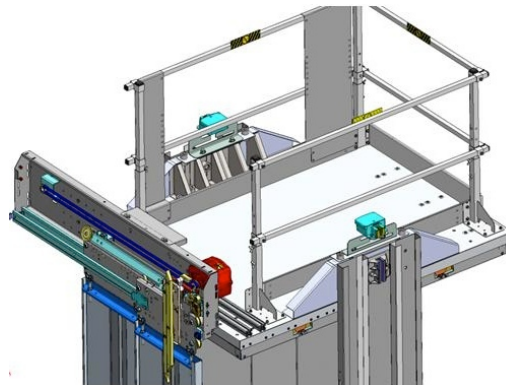
- Creación del modelo para el cálculo de EF: se genera el modelo para el caso de carga más crítico. Puede ser necesario más de un modelo, pero interesa que sea un único modelo y el más simple posible para reducir al máximo el tiempo computacional.

La convergencia del algoritmo depende de varios elementos: la forma de representar la información, el tamaño de la población, la forma de obtener la población inicial, el criterio de selección de individuos, el tipo de mezcla y la tasa de mutación. Además, el modelo para EF tiene que ser lo suficientemente simple como para no aumentar en exceso el tiempo computacional sin comprometer la calidad del resultado.

La metodología ha sido probada con un caso práctico de un producto industrial.

### 1.1 Caso práctico: selección de material para un techo de cabina de ascensor

El caso práctico ha consistido en sustituir el actual techo fabricado con chapas plegadas por un panel sándwich. El principal objetivo ha sido el de reducir el peso actual de 70.3 kg en un 30% siendo su coste inferior a cuatro veces el precio del acero.



**Fig. 2. Techo de la cabina del ascensor con sus componentes.**

Tabla 1 muestra el cromosoma (Individuo) utilizado, constituido por 19 genes.

$\sigma_e\_1$	$\sigma_r\_1$	$E_x\_1$	$\rho\_1$	$C\_1$	$\sigma_e\_n$	$\sigma_r\_n$	$E_z\_n$	$G_{yz\_n}$	$G_{xz\_n}$	$\rho\_n$
$C\_n$	$\sigma_e\_2$	$\sigma_r\_2$	$E_x\_2$	$\rho\_2$	$C\_2$	ep	en	INDIVIDUO l = 167 bits		

**Tabla 1. Definición del individuo para el panel sándwich del techo del ascensor.**

Un tamaño de población comprendido entre 1 y 21 es suficiente para atacar con éxito los problemas (EHU - UPV, 2009). En este caso se ha trabajado con una población de 150 individuos, ya que proporciona una variedad genética y un rendimiento computacional relativamente adecuados.

Para el caso de carga más crítico, se ha generado un modelo del techo en ANSYS. Por medio de un pequeño análisis de sensibilidad, se concluye que un tamaño de elemento de mallado adecuado es de 0,025 m. Ello supone un tiempo de cálculo de 47 s por cada simulación de EF.

La función de evaluación es la siguiente:

$$FE_{TOTAL} = FE(coste) \cdot P1 + FE(masa) \cdot P2 + [FE(lim. elast.p) + FE(lim. elast.n)] \cdot P3 + [FE(lim. rot.p) + FE(lim. rot.n)] \cdot P4 + FE(\delta_h) \cdot P5 \quad (1)$$

La función de evaluación total está compuesta por funciones de evaluación correspondientes a cada restricción de diseño (coste, peso, límites elásticos y de rotura de pieles (subíndice p) y núcleo (subíndice n), desplazamiento horizontal del operador de puertas) y sus respectivos valores de ponderación. Para el caso práctico dado, se han priorizado el coste y el peso del panel frente a las demás restricciones (relación 10:1).

Tabla 2 muestra los operadores utilizados para la configuración del AG. Para fijar estos valores, se ha consultado la literatura y se ha realizado un pequeño DOE de 16 ensayos (cuatro factores a dos niveles) analizando la influencia de estos operadores.

Operador de cruce	En un punto
Apartar descendiente	VERDADERO
Tasa de mutación	0,01
Elitismo	1

**Tabla 2. Valores de los operadores del AG.**

### 3. RESULTADOS

Tabla 3 resume los resultados de 5 cálculos partiendo de una población inicial diferente.

	<b>Aptitud</b>	<b>ep</b>	<b>en</b>	<b>Mp1</b>	<b>Mn</b>	<b>Mp2</b>
Cálculo 1	21,526	0,0005	0,05	Al 7055, T7751	Nido de abeja de Al 3/8 - 5052 - 0.0007	Al 7055, T7751
Cálculo 2	20,571	0,0005	0,054	Al 7055, T7751	Nido de abeja de Al 3/8 - 5056 - 0.0007	Al 7055, T7751
Cálculo 3	21,135	0,0006	0,046	Al 7055, T7751	Nido de abeja de Al 3/8 - 5056 - 0.0007	Al 7150, T6151
Cálculo 4	21,132	0,0006	0,045	Al 7055, T7751	Nido de abeja de Al 3/8 - 5052 - 0.0007	Al 7175, T66
Cálculo 5	21,087	0,0005	0,056	Al 7055, T7751	Nido de abeja de Al 3/8 - 5056 - 0.0007	Al 7055, T7751

**Tabla 3. Resultados de cinco cálculos partiendo de una población inicial diferente.**

La tendencia evolutiva de los cinco ensayos es prácticamente hacia la misma estructura sándwich, con pieles de Al y núcleo de nido de abeja de Al. Y la combinación de espesores de la estructura es similar. Estos resultados mejoran los resultados que se

habían obtenido utilizando la herramienta CES en trabajos anteriores (más caro y más pesado).

	Aptitud	ep	en	Mp1	Mn	Mp2
CES	32,36	0,001	0,04	Al 6082, T6	Espuma de PVC (0.056)	Al 6082, T6

**Tabla 4. Resultado obtenido anteriormente mediante CES.**

#### 4. CONCLUSIONES

En este trabajo se ha desarrollado una metodología para resolver problemas de selección de materiales con un número de combinaciones posibles muy elevado (multimateriales), donde la búsqueda exhaustiva no es viable. Cuanto mayor sea la complejidad del producto a diseñar, más valor aporta esta metodología en comparación con los métodos determinísticos.

El planteamiento del problema por parte del diseñador es clave para conseguir unos buenos resultados: la definición de la función de evaluación, incluidas las ponderaciones, y el modelo de cálculo para EF requieren una dedicación importante para evitar resultados no válidos. Existe un vacío importante en bases de datos de materiales. La metodología debería apoyarse sobre bases de datos comerciales. Es muy interesante ir avanzando en el sentido de la base de datos de CES incorporando en el software herramientas para trabajar con multimateriales.

Las líneas de trabajo futuras deben estar encaminadas a ampliar este trabajo introduciendo optimizaciones topológicas en el modelo y otras estructuras multimateriales distintas a un panel sándwich.

#### AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer a GRANTA DESIGN por su colaboración en el uso de la base de datos de materiales de CES.

#### REFERENCIAS

- ASHBY, M.F. (2000) Multi-objective optimization in material design and selection, *Acta mater.*, 48 359-369.
- ASHBY, M.F. (2005) Material selection in mechanical design, 3ª edición, capítulo 13.3 EHU-UPV Universidad del País Vasco, Algoritmos Genéticos [Online: 26 Octubre 2009].
- GAZTAÑAGA, I. (2010) Identificación de criterios para la selección de materiales estructurales, *Proyecto final de carrera - Mondragon Unibertsitatea / Ikerlan*.
- JAHAN, A. ISMAIL, M.Y. SAPUAN, S.M. Y MUSTAPHA, F. (2009) Material screening and choosing methods –A review.
- MONROY, C. (2008) Design optimization of Composite Structures, *Tesis Doctoral - Universidad de Cambridge*.

## **Materiales híbridos estructurales fibra-metal para aerogeneradores offshore**

**X. Meng,**

Ocean University of China, Engineering College, Qingdao, China.

**S. de Guzmán,**

ETS Ingenieros Navales, Universidad Politécnica de Madrid, Madrid, España.

**M.A. Herreros, I. Diez de Ulzurrun, J.C. Suárez**

Centro de Investigación en Seguridad y Durabilidad de Estructuras y Materiales  
(CISDEM – UPM/CSIC), Madrid, España.

### **RESUMEN**

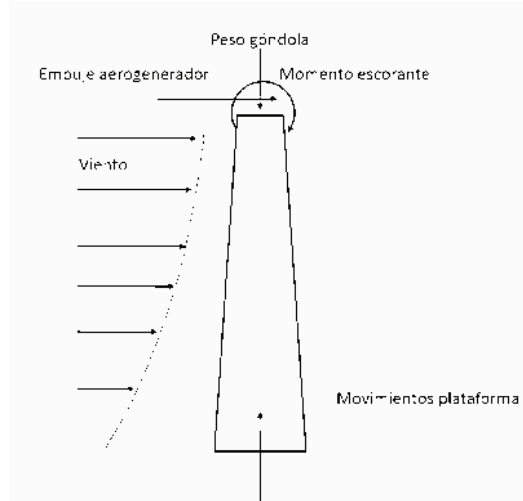
La explotación de los ingentes recursos energéticos en localizaciones *offshore*, construyendo parques eólicos marinos que utilicen aerogeneradores adaptados a las condiciones específicas de este entorno, es un tema todavía en desarrollo. Las mayores dimensiones de las turbinas imponen unos requerimientos más exigentes sobre las estructuras que las soportan –torres y plataformas– operando en aguas abiertas. El diseño de tales estructuras viene dominado, en última instancia, por las circunstancias bajo las cuales se alcanza el estado límite y por el comportamiento a fatiga de los materiales. Las consideraciones concernientes al pandeo elástico de la estructura impone el empleo de secciones de acero de mayor espesor de lo que sería deseable. Esto dificulta el transporte de los elementos estructurales que luego han de ensamblarse, aumenta el peso de la torre e incrementa los costes de fabricación. Los problemas se agravan en el caso de los aerogeneradores marinos, debido al mayor tamaño de la estructura, las extremas condiciones de operación y las dificultades de transporte y montaje en el mar. En este trabajo se presenta un nuevo material híbrido estructural fibra-metal (MALECON<sup>®</sup>), desarrollado específicamente para aplicaciones marinas, que ofrece numerosas ventajas para su aplicación en la construcción de torres y plataformas para aerogeneradores. El material es tipo sándwich, donde se combina acero en las pieles y material compuesto de matriz polimérica (viniléster) reforzado con fibra de vidrio. Se presentan resultados sobre la elección de la configuración óptima del material y se demuestra que dentro de ciertos márgenes, y dependiendo de las sollicitaciones que tenga que soportar, el material es eficiente desde el punto de vista mecánico y competitivo en costes frente al acero. También se han calculado diversos modelos de la torre completa mediante elementos finitos, con los que se ha podido analizar la respuesta de la estructura frente a diversas combinaciones de sollicitaciones que tendrá que soportar en servicio la estructura.

### **1. INTRODUCCIÓN**

La función principal de la torre del aerogenerador (*wind turbine*) es sostener la góndola (*nacelle*) y el rotor, elevando las palas sobre la superficie marina, apoyándose en la plataforma marina de apoyo, ya sea fija o flotante, con sus diferentes alternativas.

Al mismo tiempo, la torre proporciona el medio de protección de los equipos de control y sistemas eléctricos, e integra medios muy seguros para el acceso y mantenimiento de todos los sistemas y subsistemas del aerogenerador. Su comportamiento estructural, resultado del proceso de diseño, incide tanto en la fiabilidad como en el rendimiento de la unidad eólica, así como en el coste final del parque eólico marino. Para instalar aerogeneradores de eje horizontal se pueden utilizar torres tubulares o torres de celosía.

**Torres tubulares.** En aerogeneradores de alta potencia, suelen ser de acero con sección circular y, dependiendo del tamaño, se pueden presentar con forma cilíndrica, troncocónica o una mezcla de ambas. Las torres tubulares, pueden disponer una configuración estructural monolítica sin refuerzos (*monocoque*) o reforzada mediante perfiles. En el estudio se adopta la estructura monolítica en razón de su simplicidad y facilidad de construcción con menor coste y, particularmente, por ser la alternativa apropiada para la aplicación de materiales híbridos en estructuración sándwich.



**Fig. 1. Principales solicitaciones sobre una torre eólica marina.**

**Torres de celosía** (*truss*). Este tipo de torres no se utiliza en sistemas grandes. Además, su rigidez limita su capacidad para absorber fluctuaciones de carga. En comparación con las estructuras tubulares, tienen un peso inferior, un coste relativamente bajo y son fáciles de construir ya que típicamente están formadas por perfiles angulares de acero. Al mismo tiempo, son fáciles de transportar, prácticamente en cualquier tamaño. Sin embargo, requieren mucho mantenimiento, son rígidas y de difícil instalación.

Las solicitaciones principales a las que está sometida la torre de un aerogenerador marino son (Figura 1):

- Peso propio.
- Peso de los equipos, góndola y rotor.
- Cargas aerodinámicas debidas al viento.
- Fuerza lateral debida al empuje del rotor.

Y en el caso de que la plataforma de apoyo sea flotante, además deben considerarse las fuerzas inducidas por la acción de las olas y corrientes sobre la misma, así como otras posibles procedentes del sistema de fondeo específico. Con respecto a las cargas del

viento, por simplicidad y el objetivo del trabajo, se consideran exclusivamente las cargas estáticas sin entrar en fenómenos dinámicos aeroelásticos como pueden ser los producidos por turbulencias, desprendimiento de vórtices, flameo, etc, integrándolos dentro de unos coeficientes de seguridad apropiados. Si se consideran implícitamente, además de a través de dichas coeficientes de seguridad, mediante medidas de prevención de resonancias entre las frecuencias naturales y las de excitación, así como en la búsqueda de un material constitutivo de alto amortiguamiento estructural. A la hora de buscar materiales alternativos, se deben tomar en consideración una serie de requerimientos estructurales y funcionales.

**Estructurales.** Peso mínimo. Que aparte de incidir directamente en la plataforma de apoyo, específicamente en su desplazamiento en el caso de flotantes, facilitará su transporte e instalación, con repercusión en el coste final. Resistencia específica al pandeo. Resistencia específica a la flexión. Resistencia a la fatiga y fractura en ambiente marino. Rigidez específica. Que asegure la estabilidad estructural y minimice la posibilidad de un fallo por fatiga. No debe entrar en resonancia con las cargas de excitación del rotor, del viento y de la mar.

**Funcionales.** Correspondientes a los estados límites de servicio que redundarán en el rendimiento de la unidad. Las palas del rotor no toquen la superficie de la mar, en toda condición. En condiciones operativas, el ángulo de balance (*pitch, roll*) debe ser inferior a  $10^\circ$  y la aceleración del aerogenerador debe ser inferior a 0.2 g.

**Otros.** Facilidad de construcción, transporte e instalación. Facilidad de mantenimiento, inspección y reparación. Costes mínimos. Estética.

## 2. TORRES EÓLICAS MARINAS EN MATERIALES HÍBRIDOS

Las ventajas de un nuevo concepto de secciones de torre construidas en materiales híbridos ha sido presentada por P. Schaumann et al. (2008), donde se muestra que las propiedades y configuraciones de los materiales elegidos para el núcleo dan como resultado paneles con diferentes capacidades resistentes.

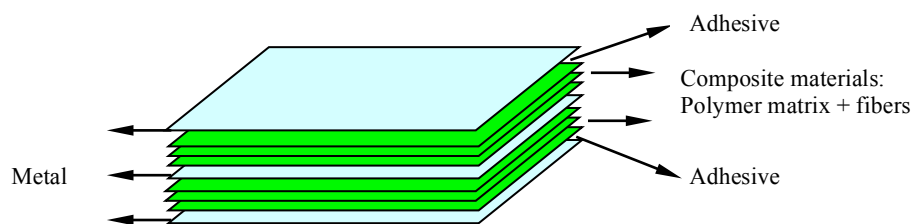


Fig. 2. Concepto del material híbrido laminado MALECON®.

Existe un nuevo tipo de materiales que combinando las características de sus distintos componentes son capaces de obtener un material con excelentes cualidades, mejores que las sus componentes por separado. Estas nuevas soluciones surgen como respuesta a la necesidad de satisfacer requisitos estructurales cada vez más exigentes, como respecto a su resistencia específica. En nuestro caso buscamos un material híbrido laminado fibra-metal que sea muy resistente, ligero, con alta durabilidad y buen

comportamiento a fatiga. Estudiaremos la viabilidad de utilizar un material laminado desarrollado por el Grupo de Investigación en Materiales Híbridos de la Universidad Politécnica de Madrid constituido por capas de acero y material compuesto de matriz viniléster y refuerzo de fibra de vidrio patentado con el nombre de MALECON<sup>®</sup>, unidas mediante adhesivos elásticos estructurales (Figura 2). El resultado es un material resistente, tenaz, tolerante al daño y con excelentes cualidades de adaptabilidad en cuanto a su fabricabilidad para todo tipo de formas (Suárez et al, 2005; Herreros et al, 2009).

## 2.1 Simulación numérica

Para investigar las prestaciones de MALECON<sup>®</sup>, con el objetivo de proponer un diseño alternativo y más ligero de las torres, se han considerado diversas configuraciones para fabricar los paneles híbridos (*A,B,C,D*). Se ha modelizado su comportamiento bajo tres casos básicos de sollicitación en servicio: tracción en el propio plano, flexión y pandeo por compresión en el perímetro. También se han estudiado qué configuraciones son óptimas desde un punto de vista económico y estructural. La simulación numérica de las distintas configuraciones del material híbrido se ha realizado usando el software comercial ESAComp de Componeering Inc. Los resultados del comportamiento de los paneles bajo las distintas condiciones de carga ha sido posteriormente analizados usando MATLAB. Se han definido una serie índices de prestaciones que permitan una comparación directa de los resultados para distintas configuraciones:

**MVF.** Razón entre el volumen de metal y el de material compuesto en un panel de material híbrido con una composición particular.

$$MVF = \frac{\text{Espesor acero}}{\text{Espesor panel híbrido}} \quad (1)$$

**FME.** Razón entre la densidad aérea de un panel de acero y del panel equivalente fabricado en material híbrido, suponiendo la misma deflexión.

$$FME = \frac{\rho_A^S}{\rho_A^{M1i}} \quad i = A, B, C, D \quad (2)$$

**RCF.** Razón entre el coste de un panel de acero y del panel equivalente fabricado en material híbrido, suponiendo la misma deflexión.

$$RCF = \frac{C_S^F}{C_{M1i}^F} \quad i = A, B, C, D \quad (3)$$

**CIF.** Es el índice de correlación que recoge simultáneamente la eficiencia estructural y en coste para cada configuración del panel.

$$CIF = FME \times RCF \quad (4)$$



### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.1 Caso de carga: flexión

El material híbrido muestra que siempre será más ligero que el panel equivalente fabricado en acero. Su coste, no obstante, es mayor que la construcción tradicional. Sin embargo, cuando se combinan ambos índices, se comprueba que los paneles híbridos son más eficientes estructuralmente y económicamente. La dependencia con el contenido en metal del híbrido no es lineal y presenta un óptimo para composiciones entorno al 30% de contenido en volumen de acero, para la configuración denominada MALECON-1B (Figura 3).

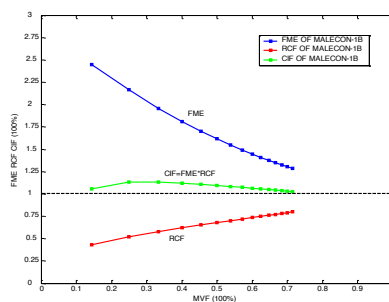


Fig. 3. Eficiencia a flexión (M-1B)

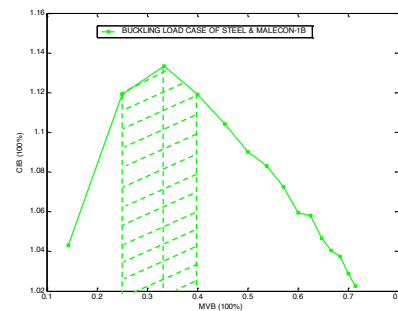


Fig. 4. Eficiencia en pandeo (M-1B)

#### 3.2 Caso de carga: pandeo

De manera análoga, la Figura 4 muestra el comportamiento frente a pandeo elástico de paneles de MALECON-1B con distintos contenido de acero en su composición (MVB entre 0, panel de material compuesto FRP/viniléster, y 1, panel de acero). En este caso, la composición óptima se sitúa alrededor del 35% de contenido en volumen de acero.

#### 3.3 Caso de carga: tracción

En el caso de solicitaciones a tracción, los paneles de material híbrido resultan en todas las circunstancias menos eficientes que sus equivalentes fabricados en acero, tanto desde el punto de vista estructural, como de los costes de producción. Para solicitaciones a tracción pura el acero sigue siendo mejor alternativa.

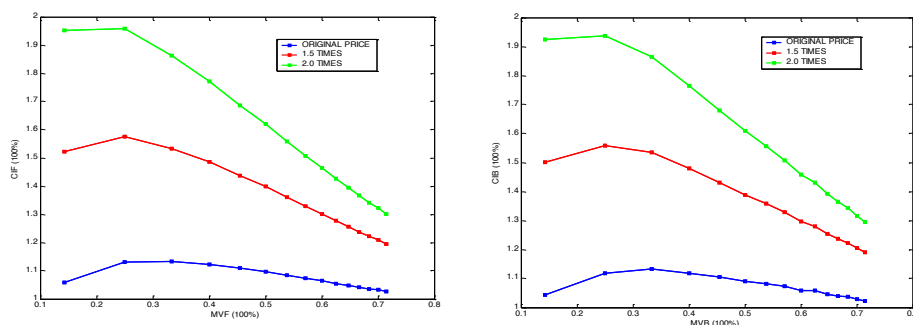


Fig. 5. Sensibilidad al precio del acero, en flexión y pandeo elástico (M-1B)

### 3.4 Sensibilidad al precio del metal

El precio del acero está en alza debido a la creciente demanda de los países asiáticos, fundamentalmente China. Bajo estas circunstancias, como muestra la Figura 5 para los casos de flexión y pandeo elástico, el empleo de materiales híbridos muestra de manera más evidente su mayor eficiencia a medida que se contemplan escenarios con un mayor coste del precio del acero.

## 4. CONCLUSIONES

Se han analizado las prestaciones mecánicas y el coste relativo de un nuevo material híbrido fibra-metal denominado MALECON<sup>®</sup> para verificar su viabilidad como material estructural en la construcción de torres de aerogeneradores, tanto en tierra como *offshore*, en sustitución de las estructuras de acero usadas en la actualidad. Se han modelizado cuatro distintas configuraciones, con proporciones variables de acero y material compuesto de matriz polimérica y refuerzo de fibra de vidrio, y se han sometido los paneles a sollicitaciones a flexión, pandeo a compresión y tracción en el propio plano. La comparación con los equivalentes de acero se ha realizado utilizando varios parámetros de eficiencia estructural, económica y combinada. Los resultados muestran que la configuración más eficiente es la de MALECON-1B. En flexión y pandeo se obtienen prestaciones superiores a las del acero; en tracción, los paneles de acero siempre resultan más eficientes que el material híbrido. Los costes de MALECON<sup>®</sup> son competitivos respecto al acero para ciertos intervalos de composición (entorno a un 30% en volumen de contenido en acero). Los análisis de sensibilidad realizados muestran que la ventajas de MALECON<sup>®</sup> son más evidentes a medida que el precio del acero se incrementa, como está sucediendo en la actualidad debido a la creciente demanda del mismo a nivel mundial.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer el soporte económico del programa ERASMUS-TANDEM y de la Universidad Politécnica de Madrid. También a la empresa TEKHIMAT por suministrar el material híbrido estructural MALECON<sup>®</sup>.

## REFERENCIAS

- HERREROS MA, DIEZ DE ULLZURRUN I, SUAREZ JC. MaLECoN: un nuevo material laminado fibra-metal para construcción naval. *Revista Ingeniería Naval*, Enero 2009.
- JONKMAN J, BUTTERFIELD S, MUSIAL W, SCOTT G. Definition of a 5-MW Reference Wind Turbine for Offshore Development. *NREL Technical Report*. Febrero 2009.
- SCHAUMANN P, KEINDORF C. Hybrid towers for offshore wind energy converters, Center for Wind Energy Research, Institute for Steel Construction, Leibniz University Hannover, Germany. 2008.
- SCLAVOUNOS P, TRACY C, LEE S. Floating Offshore Wind Turbines: Responses in a Seastate Pareto Optimal Designs and Economic Assessment. Department of Mechanical Engineering. Massachusetts Institute of Technology. Octubre 2007.
- SUÁREZ JC, MIGUEL S, DIEZ DE ULZURRUN I, PINILLA P, HERREROS MA. Ensayos mecánicos para la caracterización de un material híbrido estructural: mecánica del fallo, *Anales de la Mecánica de Fractura*, vol. 22, 2005.

## **Tensiones cortantes en bordes axiales de volantes 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.

**P. Maimí**

Departament d'Enginyeria Mecànica i de la Construcció Industrial, Universitat de Girona, España.

### **RESUMEN**

El presente trabajo presenta un sistema analítico aproximado para el cálculo de las tensiones en los bordes axiales de los volantes de inercia. En él, las ecuaciones habituales, basadas en la deformación radial, se complementan con la deformación axial. Esto permite determinar la variación de la tensión axial y la correspondiente tensión cortante en las proximidades al borde libre del volante. Se aplica para el caso de un rotor simple monocapa. La solución obtenida se ajusta, con cierta exactitud, a los resultados del cálculo mediante elementos finitos.

### **1. INTRODUCCIÓN**

La determinación de las tensiones creadas por efecto de borde en los elementos estructurales siempre supone un grado de dificultad superior al cálculo en las zonas uniformes. Esta dificultad se incrementa considerablemente si el material no es isótropo y si la geometría no es plana, como es el caso de los rotores para volantes de inercia.

Las tensiones en la dirección axial para el cálculo de rotores han sido poco tratadas en la bibliografía. Algunos autores (Portnov et al. 2005) incluyen solamente la tensión axial constante generada en zonas alejadas del borde. Yea et al. (2003) presenta una solución general aplicable a superficies cilíndricas muy completa que permite determinar todas las tensiones, pero está basada en series matemáticas extensas de difícil interpretación física y es poco práctica para el diseño mecánico.

La solución que aquí se presenta parte de las ecuaciones comunes utilizadas en la bibliografía de rotores, y se añaden nuevos términos para las tensiones axiales. Los términos de la tensión axial se publicaron en Ripoll et al. (2005) y ahora se añaden los de la tensión cortante. No solamente se añaden nuevas tensiones sino que mejora el cálculo de las anteriores. El presente trabajo no incluye el cálculo de rotores multicapa.

Dada la dificultad del tema y las necesarias simplificaciones para llegar a unas ecuaciones asequibles, se ha creído prudente someter a prueba la solución final. Se compara con los resultados obtenidos mediante el cálculo en elementos finitos (FEM).

## 2. ECUACIONES PREVIAS

### 2.1 Sistema de cálculo básico

El cálculo de partida (Ripoll et al. 2005) incluye la ecuación constituyente (1a) del material compuesto, y las ecuaciones cinéticas (1b) particulares de la forma cilíndrica

$$\begin{Bmatrix} \varepsilon_\theta \\ \varepsilon_r \\ \varepsilon_z \\ \gamma_{rz} \end{Bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{1}{E_\theta} & -\frac{\nu_{r\theta}}{E_r} & -\frac{\nu_{z\theta}}{E_z} & 0 \\ -\frac{\nu_{\theta r}}{E_\theta} & \frac{1}{E_r} & -\frac{\nu_{zr}}{E_z} & 0 \\ -\frac{\nu_{\theta z}}{E_\theta} & -\frac{\nu_{rz}}{E_r} & \frac{1}{E_z} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{1}{G_{rz}} \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} \sigma_\theta \\ \sigma_r \\ \sigma_z \\ \tau_{rz} \end{Bmatrix} \quad \begin{cases} \varepsilon_\theta = \frac{u}{r} \\ \varepsilon_r = u_{,r} \\ \varepsilon_z = w_{,z} \\ \gamma_{rz} = -w_{,r} + u_{,z} \end{cases} \quad (1)$$

No se incluyen los términos de las tensiones residuales para aligerar las ecuaciones, en caso contrario habría que seguir el mismo procedimiento pero los correspondientes términos. El rotor, sometido a la fuerza inercial producida por una velocidad de giro  $\omega$ , debe cumplir la suma de fuerzas radiales (2a) y de fuerzas axiales (2b)

$$\sigma_{r,r} + \frac{\sigma_r}{r} - \frac{\sigma_\theta}{r} - \tau_{zr,z} + \rho\omega^2 r = 0 \quad ; \quad \sigma_{z,z} - \frac{\tau_{rz}}{r} - \tau_{rz,r} = 0 \quad (2)$$

En este cálculo básico se omiten, como en casi todos los estudios publicados, los términos menos significativos:  $\tau_{zr,z}$  en la primera y  $\tau_{zr}/r$  en la segunda. Por otra parte, se supone que  $\sigma_z$  es función de  $\varphi$  (Ripoll et al. 2005) que define los efectos de borde (Fig. 1), y vale cero en  $z=0$  y la unidad en la zona uniforme  $u$  alejada del borde ( $\sigma_z = \sigma_z^u$ ). En rotores de gran longitud estos efectos de borde se dan en la zona transitoria de  $\sigma_z$  (AD) ( $z^u < z^s$  de simetría), el resto es uniforme (DE). En rotores cortos no llega formarse la zona uniforme ( $z^s < z^u$ ) y el valor máximo de  $\sigma_z$  es inferior a  $\sigma_z^u$ .

$$\sigma_z = \sigma_z^u \varphi \quad \Rightarrow \quad \sigma_{z,zz} - n^2 \sigma_z = -n^2 \sigma_z^u \quad \Rightarrow \quad \sigma_z = C_1 e^{nz} + C_2 e^{-nz} + \sigma_z^u \quad (3)$$

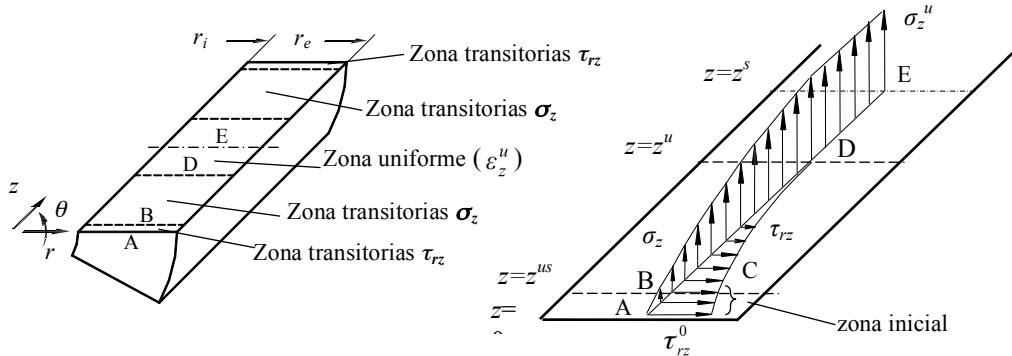
La solución es

$$\begin{cases} u = Ar^{-k} + Br^k + U_1 r + U_3 r^3 \\ \sigma_\theta = H_A Ar^{-k-1} + H_B Br^{k-1} + H_0 + H_2 r^2 \\ \sigma_r = R_A Ar^{-k-1} + R_B Br^{k-1} + R_0 + R_2 r^2 \\ \sigma_z = \varphi (v_{z\theta} \sigma_\theta + v_{zr} \sigma_r + E_z \varepsilon_z^u) \end{cases} \quad \begin{cases} \varphi = 1 - \frac{e^{n(z^s-z)} + e^{-n(z^s-z)}}{e^{nz^s} + e^{-nz^s}} \\ n^2 = \frac{G_{rz}}{E_z} \frac{\sigma_{z,rr}^u}{\sigma_z^u} \end{cases} \quad (4)$$

donde:  $A$  y  $B$  dependen de las condiciones de contorno en  $r_i$  y  $r_e$  (Fig.1);  $\varepsilon_z^u$  de la zona uniforme se deduce de  $F_z = \int \sigma_z^u dA = 0$ ; y el resto de parámetros en (5) (6)

$$\begin{cases} U_1 = \frac{d}{1-k^2} \\ U_3 = \frac{b}{9-k^2} \end{cases} \begin{cases} H_A = k^2 p(1-k\nu_H) & H_2 = k^2 p[(1-\nu_H)U_3] \\ H_B = k^2 p(1+k\nu_H) & H_0 = k^2 p[(1-\nu_H)U_1 + n_H \varphi \varepsilon_z^u] \\ R_A = p(\nu_R - k) & R_2 = p[(\nu_R + 3)U_3] \\ R_B = p(\nu_R + k) & R_0 = p[(\nu_R + 1)U_1 + n_R \varphi \varepsilon_z^u] \end{cases} \quad (5)$$

$$\begin{aligned} s_{11} &= \frac{1}{E_\theta} - \varphi \frac{\nu_{z\theta} \nu_{\theta z}}{E_\theta} ; \quad s_{12} = \frac{\nu_{r\theta}}{E_r} + \varphi \frac{\nu_{z\theta} \nu_{rz}}{E_r} ; \quad s_{21} = \frac{\nu_{\theta r}}{E_\theta} + \varphi \frac{\nu_{zr} \nu_{\theta z}}{E_\theta} ; \quad s_{22} = \frac{1}{E_r} - \varphi \frac{\nu_{zr} \nu_{rz}}{E_r} \\ k^2 &= \frac{s_{22}}{s_{11}} ; \quad p = \frac{s_{11}}{s_{22}s_{11} - s_{12}^2} ; \quad b = \frac{\rho \omega^2}{p} ; \quad d = (k^2 n_H - n_R) \varphi \varepsilon_z^u \\ \nu_H &= \frac{s_{12}}{s_{22}} ; \quad \nu_R = \frac{s_{21}}{s_{11}} ; \quad n_H = \nu_{z\theta} + \frac{s_{12}}{s_{22}} \nu_{zr} ; \quad n_R = \frac{s_{21}}{s_{11}} \nu_{z\theta} + \nu_{zr} \end{aligned} \quad (6)$$



**Fig. 1. Zonas axiales en un rotor largo. Tensiones  $\sigma_z$  y  $\tau_{rz}$  según el cálculo anterior.**

También se puede calcular, de forma aproximada, la tensión  $\tau_{rz}$ , no incluida inicialmente, a partir de  $\sigma_z$  (4) y la ecuación (2b) simplificada

$$\tau_{rz} = -\int \sigma_{z,z} dr = -\int_{r_i}^{r_e} \varphi_{,z} \sigma_z^u dr \quad (7)$$

Pero esta función  $\tau_{rz}$  tiene su valor máximo en  $z=0$  ( $\tau_{rz}^0$ ) y no cumple la condición de borde libre. Debe existir una zona transitoria (AB Fig. 1), similar a la de  $\sigma_z$ , desde  $\tau_{rz}=0$  en el borde hasta su valor nominal, cuyo estudio es el objetivo del presente trabajo.

### 3. CÁLCULO DE LA TENSIÓN $\tau_{rz}$

Para la deducción de la ecuación mejorada de  $\tau_{rz}$  se utiliza un proceso iterativo partiendo de las ecuaciones anteriores. Este se divide en dos partes: 1) cálculo de la función de progresión de  $\tau_{rz}$  en su zona de transición en un rotor hipotético que tuviese un valor constante  $\tau_{rz}^{us}$ , y 2) su aplicación para recalcular la función  $\varphi$ .

### 3.1 Función de progresión de $\tau_{rz}$ en el borde

Se supone un rotor hipotético que tuviese un valor constante  $\tau_{rz}^{us}$ , que simula la zona inicial (AC de la Fig.1) del cálculo anterior, pero con un valor de la tensión totalmente constante. Dicha zona (AC) debe ser algo superior a la zona de transición (AB) para que exista al menos una pequeña zona constante. Para deducir la función de progresión en el rotor hipotético se analizan las deformaciones sobre una línea axial (Fig. 2).

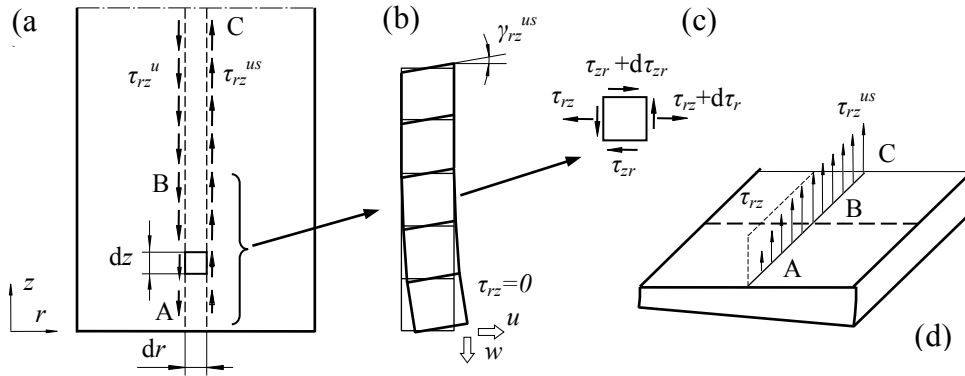


Fig. 2. Influencia del borde sobre una tensión axial  $\tau_{rz}^{us}$  uniforme.

Se considera que la inclinación de las líneas horizontales ( $w_{,r}$ ) se mantiene constante ( $w_{,r}$ ) a lo largo de  $z$  en toda la zona inicial (AC). En ejemplos de FEM se comprueba que la variación es pequeña. Además, se supone que en el tramo interior (BC), donde la tensión es constante  $\tau_{rz}^{us}$ , se cumple  $u_{,z} = 0$ , dado que está alejado del borde. De (1)

$$\gamma_{rz}^{us} = \frac{1}{G_{rz}} \tau_{rz}^{us} \quad \gamma_{rz}^{us} = -w_{,r}^{us} + 0 \quad (8)$$

$$\text{En el extremo libre (A) se cumple } 0 = -w_{,r}^{us} - u_{,z}^0 \Rightarrow w_{,r}^{us} = -u_{,z}^0$$

En la zona de transición (AB) se supone que

$$\gamma_{rz} = -w_{,r}^{us} - u_{,z} \Rightarrow u_{,z} = \frac{\tau_{rz}^{us}}{G_{rz}} - \frac{\tau_{rz}}{G_{rz}} \quad (9)$$

Estas consideraciones sobre las deformaciones se aplican a la ecuación de fuerzas radiales (2). En ellas no se considera, para el caso del cilindro hipotético, la fuerza de inercia  $\rho \omega^2 r$ , ni la tensión  $\sigma_z$  que esta genera. También se simplifica la función de tensión  $\sigma_r$  que se considera función sólo de la deformación radial,  $\sigma_r = E_r \epsilon_r$ , y por tanto del desplazamiento radial,  $\sigma_r = E_r u_{,r}$  (8). Con lo cual, la ecuación (9) queda

$$\tau_{rz,zz} - \frac{E_r}{G_{rz}} \tau_{rz,r} = -\frac{E_r}{G_{rz}} \tau_{rz,rr} \Rightarrow \tau_{rz} = \psi \tau_{rz}^{us} \quad (10)$$

dicha solución es parecida a la ecuación (3a), y el parámetro  $\psi$  es función de  $z$  y su valor es  $0 \leq \psi \leq 1$ . Se supone que sus derivadas son despreciables  $\psi_{,r} = \psi_{,rr} = 0$ . Entonces

$$\tau_{rz,zz} - \frac{E_r}{G_{rz}} \frac{\tau_{rz,rr}^{us}}{\tau_{rz}^{us}} \tau_{rz} = - \frac{E_r}{G_{rz}} \frac{\tau_{rz,rr}^{us}}{\tau_{rz}^{us}} \tau_{rz}^{us} \Rightarrow m^2 = \frac{E_r}{G_{rz}} \frac{\tau_{rz,rr}^{us}}{\tau_{rz}^{us}} \quad (11)$$

donde se han agrupando términos en el parámetro  $m$ . La ecuación final y su solución:

$$\tau_{rz,zz} - m^2 \tau_{rz} = -m^2 \tau_{rz}^{us} \Rightarrow \tau_{rz} = \tau_{rz}^{us} (1 - e^{-mz}) \quad (12)$$

### 3.2 Aplicación al cálculo de $\sigma_z$

La solución anterior (12) se aplica ahora a un rotor real (zona inicial Fig 1b). Se supone que es válida a pesar de substituir el valor uniforme por un valor ligeramente variable en  $z$  ( $\tau_{rz}^{us}$  por  $\tau_{rz}$ ). Se generan tensiones nuevas, denominadas  $\sigma_z^a$  y  $\tau_{rz}^a$ , que se obtienen de la ecuaciones (12) y (7), donde se aplica la relación de los valores antiguos  $\tau_{rz,r} = -\sigma_{z,z}$

$$\tau_{rz}^a = \tau_{rz} (1 - e^{-mz}) ; \quad \sigma_z^a = -\int \tau_{rz,r}^a dz = -\int \tau_{rz,r} (1 - e^{-mz}) dz = -\int \sigma_{z,z} (1 - e^{-mz}) dz \quad (13)$$

Donde  $m$  se calcula en la ecuación (11b) substituyendo el valor  $\tau_{rz}^{us}$  por  $\tau_{rz}^0$  ( $z=0$ ), y  $\sigma_{z,z}$  derivando la ecuación (3c). Las condiciones de contorno:  $z=0$ ,  $\sigma_z^a = 0$  y  $z=z^s$ ,  $\sigma_{z,z}^a = 0$ .

La nueva tensión  $\sigma_z^a$ , calculada en (3a), utiliza una nueva función de progresión

$$\varphi = 1 - \frac{(n-m) \left[ 1 + \frac{n}{m} (1 - e^{-mz}) \right] e^{n(z_0-z)} - (n+m) \left[ 1 - \frac{n}{m} (1 - e^{-mz}) \right] e^{-n(z_0-z)}}{(n-m) e^{nz_0} - (n+m) e^{-nz_0}} \quad (14)$$

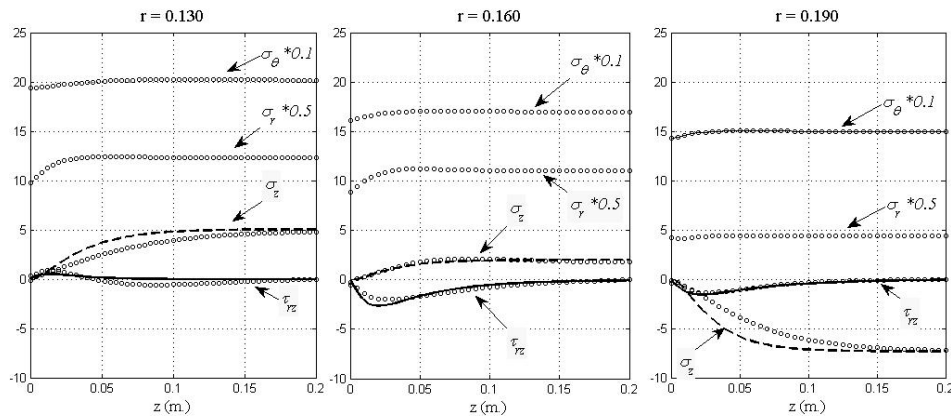
Que a su vez aplicada a la ecuación (7) se obtiene la nueva tensión  $\tau_{rz}^a$ .

### 4. EJEMPLO

Las nuevas ecuaciones se aplican a un rotor de dimensiones convencionales para asegurar el grado de cumplimiento, comparando con los resultados de un modelo en FEM. Se ha elegido un rotor de una sola capa, bobinado con fibra de vidrio y epoxi, y de dimensiones  $r_i = 0.10\text{m}$ ,  $r_e = 0.20\text{m}$ ,  $l = 0.40\text{m}$ . Se consideran solamente las tensiones de origen inercial creadas por una velocidad de giro de 20 000 rpm.

En la Fig. 3 se muestra, a lo largo de  $z$ , los resultados en FEM (en puntos circulares) de las tensiones estudiadas  $\tau_{rz}$  y  $\sigma_z$ , junto con las tensiones  $\sigma_r$  y  $\sigma_{\theta}$ , y se comparan con los valores de las ecuaciones (en línea). Se presentan tres posiciones radiales distribuidos entre  $r_i$  y  $r_e$  (0.130, 0.160, 0.190 m), representativos de todo el rotor. Se observa, como ya se sabía, que las tensiones estudiadas son muy inferiores a las tensiones  $\sigma_r$  y  $\sigma_{\theta}$ , pero que pueden influir, en algunos casos, sobre los criterios de diseño (Ripoll et al. 2005).

Ambas tensiones,  $\tau_{rz}$  y  $\sigma_z$ , valen cero en el borde axial y aumentan a lo largo del eje  $z$ ;  $\sigma_z$  es máxima en el punto de simetría, en cambio  $\tau_{rz}$  vuelve a cero. Las otras tensiones,  $\sigma_\theta$  y  $\sigma_r$ , se mantienen prácticamente constantes en  $z$ . La adecuación de los resultados a los de FEM es mejor en el radio central que en los extremos. Se observa las ecuaciones siguen los cambios de curvatura, aunque los valores de las pendientes, expresados en los coeficientes  $n$  y  $m$ , se alejan un poco.



**Fig. 3. Comparación de las tensiones (MPa) generadas por las ecuaciones (línea) con los resultados obtenidos en FEM (círculos) para 3 posiciones radiales ( $r$ ).**

## 5. CONCLUSIONES

- A pesar de las dificultades propias para integrar las ecuaciones elementales que gobiernan las tensiones en el borde axial en una geometría cilíndrica, se ha conseguido obtener unas leyes aproximadas mediante unas adecuadas suposiciones simplificativas.
- Las tensiones  $\tau_{rz}$  y  $\sigma_z$  acusan el efecto de borde, en cambio  $\sigma_\theta$  y  $\sigma_r$  varían muy poco.
- Se comprueba, comparando con resultado de elementos finitos, que las ecuaciones se acercan a la realidad, al menos para rotores de proporciones convencionales.
- En las gráficas, aunque en algunos casos la desviación es significativa, el proceso descrito puede servir para entender la generación de tensiones en un rotor y analizar los fenómenos internos más importantes.

## REFERENCIAS

- PORTNOV, G.; UTHE, A.N.; CRUZ, I.; FIFFE, R.P. y ARIAS, F.; Design off Steel-Composite Multirim Cylindrical Flywheels Munufactured by Winding with High Tensioning and In Situ Curing. *Mechanics of Composite Materials*, 2005 Vol. 41, No. 2, pp. 139-152.
- RIPOLL, L. y PÉREZ-APARICIO, J.L. (2005). Análisis de las tensiones axiales en volantes de inercia de materiales compuestos. *VI Congreso AEMAC*, 27-29 Julio 2005, Valencia, pp. 749-756.
- YEA, J.Q. y SHENGB, H.Y.; Free-edge effect in cross-ply laminated hollow cylinders subjected to axisymmetric transverse loads. *International Journal of Mechanical Sciences* 45 (2003) pp. 1309–1326.



## **Recipientes a presión de composite, con liner metálico sometidos a presión exterior**

**J. Franco, A. Corz**

Grupo de investigación “Materiales Compuestos”, Universidad de Cádiz, España.

### **RESUMEN**

El actual desarrollo de la tecnología asociada a la utilización del hidrógeno como vector energético, tropieza con el problema del almacenamiento de dicho combustible. En cualquiera de las tecnologías empleadas en su almacenamiento se está realizando un gran esfuerzo para conseguir una mayor densidad de almacenamiento a base de incrementar las presiones de los recipientes. Un problema que ha recibido menos atención, de forma combinada con el anterior, es el de la condición de presión exterior en la cual la problemática es muy distinta al tratarse de un problema de inestabilidad. Se presenta en esta comunicación el análisis de un recipiente, simulando unas condiciones de presión interior y exterior y analizando su comportamiento. La aplicación más directa de esta línea de trabajo son sus aplicaciones en los nuevos submarinos de varias armadas que incorporan tanques de hidrógeno.

### **1. INTRODUCCIÓN**

El desarrollo de la propulsión utilizando el hidrógeno como combustible, ha hecho necesario el desarrollo de recipientes a presión con valores de presión interna de 1000 bares, al objeto de tener una densidad de energía almacenada que haga utilizable este sistema de propulsión. Por otra parte hay que tener en cuenta que la Tierra, está cubierta en un 70% de agua, y que estos mares tienen una profundidad media de 3500 metros, llegándose en el punto más profundo a 11500 m. Los actuales submarinos alcanzan una profundidad de 400 m, lo cual hace pensar que solo hemos explorado apenas un 0.1% de esa imponente masa de agua, por lo tanto parece lógico que en los próximos años se realice un gran desarrollo de todo lo relacionado con un aumento de la profundidad operacional de los vehículos submarinos en general, (Ross et al 2009)

La nueva serie de submarinos, no nucleares, que se están desarrollando actualmente tienen sistemas AIP (Air Independent Propulsión) que utilizan como combustible, en inmersión, el hidrógeno, almacenado en unos recipientes a presión que están en contacto con el medio exterior, y por lo tanto sometidos a la presión hidrostática correspondiente a la profundidad donde se esté operando en ese momento. Además han de ser calculados a la presión interna necesaria para el almacenamiento del combustible.



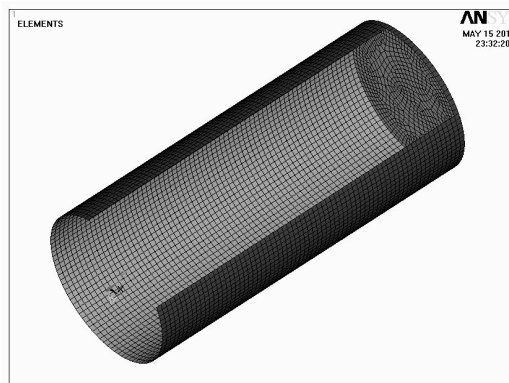
**Fig. 1. Submarino no nuclear con AIP.**

Tenemos, por lo tanto condiciones que hacen inviable la utilización razonable de materiales metálicos para este tipo de elementos. Unos cálculos realizados hace algún tiempo (Ross et al. 2009), nos dan para un diámetro de 10 m, un espesor en acero de alta calidad de 2.3 m para una profundidad de 11000 m, frente a unos cálculos estimativos de una pared de composite, GFRP, de 1m. Por lo tanto vemos que es necesario mejorar el conocimiento de este tipo de elementos de cara a un futuro inmediato que permita un desarrollo económico y seguro de la exploración submarina.

## **2. MODELO DE ELEMENTOS FINITOS**

Para la realización de este trabajo, se han tomado como punto de partida los ensayos más recientes realizados por los investigadores dedicados a este tema ( Ross et al. 2009) y (Myung-Hun Kim et al. 2010) con cilindros de composites sometidos a presión exterior uniforme. Con este tipo de sollicitación se ha estudiado el pandeo de estos elementos para, a continuación, comparar los resultados con aquellos obtenidos considerando la influencia del liner interno (lámina metálica) al colapso por pandeo.

El modelo se ha realizado para que represente la situación del cilindro ensayado en (Myung-Hun Kim et al. 2010), con objeto de validarlo tomando como referencia los resultados de dichos ensayos.



**Fig. 2. Modelo MEF de cilindro ensayado experimentalmente.**

El modelo estudiado consiste de un cilindro, de 0.150 m de radio y 0.695 de longitud, formado por una envolvente de material compuesto, con uno de los extremos cerrados por una tapa de acero de 3.8 mm de espesor. La envolvente de material compuesto se ha modelado mediante un composite formado por una capa exterior de 1.4 mm con fibra a 90° respecto del eje del cilindro, más 32 capas del mismo material con espesores de 0.21 mm y con orientaciones alternas a +30° y -30°. Finalmente, en los casos en los que se ha considerado el liner, éste se ha modelado en el interior del cilindro y con un espesor de 1.5 mm. Se ha utilizado el software comercial ANSYS 13 (ANSYS. Inc. USA), para realzar las simulaciones.

### 2.1. Materiales considerados

El composite considerado está formado por fibras T700, fabricado mediante filament winding. Las propiedades de las láminas de composite han sido tomadas de (Myung-Hun Kim et al. 2010) y se indican en la tabla 1.

Módulo elástico (GPa)	Dirección fibra	120.7
	Dirección matriz	8.5
Módulo transversal (GPa)	En el plano	3.4
	Normal al plano	2.7
Coeficiente de Poisson	En el plano	0.253
	Normal al plano	0.421

**Tabla 1. Propiedades del material para el composite.**

Para el liner se han utilizado tres materiales: aluminio 6061-T6, Titánio TI-6AL-4V y Acero 4130, cuyas propiedades mecánicas se encuentran en la tabla 2. Para estos materiales, se ha optado por tomar el 70% de los límites de plastificación de los distintos materiales, como tensión de diseño.

Material	70% límite plastificación (MPa)	Módulo elástico (GPa)	Coeficiente Poisson
Aluminio 6061-T6	212.31	68.9	0.33
Titánio TI-6AL-4V	676.92	113.8	0.34
Acero 4130	553.85	205.8	0.27

**Tabla 2. Propiedades materiales utilizados en el liner.**

### 2.2. Tipo de elementos empleados

El elemento utilizado para modelar tanto el composite como la tapa de acero ha sido el SHELL181. Dicho elemento tiene cuatro nodos, con seis grados de libertad por nodo. El composite se ha modelado utilizando las capacidades de este elemento para simular el comportamiento de láminas de material compuesto, orientadas en distintas direcciones; para lo cual, utiliza la teoría de láminas de Reissner- Mindlin.

### 2.2. Condiciones de contorno

En el extremo sin tapa de cierre, se impiden los desplazamientos en las direcciones radial, tangencial y longitudinal, así como todas las rotaciones. En el otro extremo, el de la tapa de cierre, se impiden los desplazamientos, en las direcciones radial y tangencial y las rotaciones, dejándose libre, por lo tanto, en la dirección longitudinal. Como cargas, se han aplicado presiones sobre todo el modelo: cilindro y tapa. Para los análisis de

resistencia a presión interna dichas presiones han tomado los valores de 8.2, 12.0 y 14.5 MPa; y para los análisis de pandeo, la presión externa que se ha aplicado ha sido de 1 MPa.

### 3. DISEÑO A PRESIÓN INTERNA

Mediante análisis a presión interna del cilindro, considerando las distintas combinaciones composite-liner, se han obtenido las presiones límites para las que el compuesto considerado tiene validez.

En la dirección de la fibra ( $X_t$ )	2060
En la dirección de la fibra ( $Y_t$ )	32
En la dirección de la fibra ( $Y_z$ )	32
En el plano (XY)	45
Normal al plano (XZ)	45
Normal al plano (YZ)	64

**Tabla 3. Límites de resistencia de las láminas de composite (MPa).**

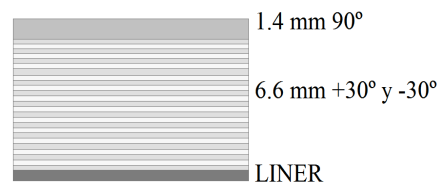
En la tabla 2 se muestran las tensiones límites para el diseño en el liner, mientras que en la tabla 3 se pueden ver los valores límites para el composite, los cuales han sido obtenidos de (CHUL-JIN et al. 2009).

#### 3.1. Recipiente sin liner

Para el caso en el que el compuesto no está reforzado con el liner, se han evaluado los índices de esfuerzos de Tsai-Wu en cada una de las capas del composite. Los resultados se pueden ver en la tabla 4. Siendo en las capas orientadas a  $\pm 30^\circ$ , las que condicionan el diseño. Se ha obtenido una presión interior de 8.2 MPa, como presión límite en este caso, sometiendo al composite a unas tensiones que dan un índice de Tsai-Wu de 0.997.

#### 3.2. Recipiente con liner

En los casos en los que se ha considerado el liner, se han evaluado los índices de esfuerzos de Tsai-Wu en las capas de composite y la tensión de Von-Mises en el liner. Los resultados se muestran en la tabla 4. La combinación que soporta la mayor presión interior (14.5 MPa), es la que tiene el liner de titanio. Siendo, en dicho caso, el composite el que condiciona el diseño con un índice de Tsai-Wu de 0.896, mientras que en el liner la tensión de Von-Mises alcanza los 509.02 MPa (75% de la de diseño).



**Fig. 3. Modelo composite+ liner.**

#### 4. PANDEO A PRESIÓN EXTERIOR

Se han realizado análisis lineales para obtener las presiones límites para que no se llegue a producir pandeo en el cilindro. Para la realización del análisis se ha aplicado una presión externa de 1 MPa, tomándose como presión externa límite el autovalor del primer modo en MPa. Los resultados se pueden ver en la tabla 4.

##### 4.1. Recipiente sin liner

En esta situación se obtiene una carga externa máxima de 4.33 MPa, la cual coincide con el valor obtenido en (Myung-Hun Kim et al. 2010). El apilado del composite que hemos considerado, es el mismo que en el caso 7 de dicho trabajo.

##### 4.2. Recipiente con liner

Al considerar el liner, las presiones externas aumentan, siendo la combinación que utiliza como liner al acero, la que permite mayor presión externa (21.55 Mpa). Figura 4

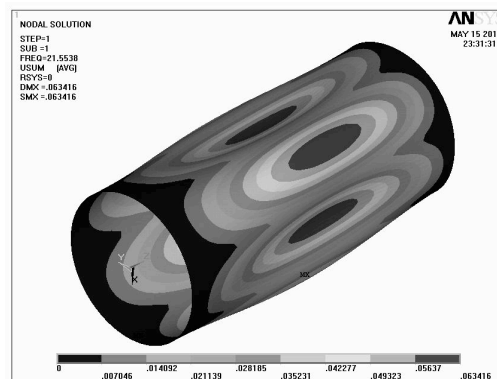


Fig. 4. Pandeo con liner de acero.

#### 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la tabla 4 se pueden ver los resultados de las simulaciones. Al añadir el liner, las presiones externas soportadas aumentan. Este aumento va en consonancia con el módulo elástico del material utilizado en el liner. En cambio la presión interna soportada va creciendo conforme el material del liner tiene una resistencia mayor.

En aplicaciones donde el recipiente ha de soportar la presión del hidrógeno almacenado, y además debe estar sometido a una presión hidrostática exterior, un parámetro importante para el diseño debe ser el rango de presiones de servicio. En este sentido, los rangos para los tres casos estudiados son de 21,78, 31.45 y 33.55 MPa para el aluminio, titanio y acero respectivamente. En cuanto al aprovechamiento del material: el liner de aluminio permite un aprovechamiento del 46.1% en el composite y del 99.1% en el liner, el liner de titanio permite un aprovechamiento del 98.6% en el composite y del 75.2% en el liner y por último el liner de acero permite un aprovechamiento del 39.1% en el composite y del 99.5 en el liner. La combinación que mejor aprovecha el material es la que utiliza el liner de titanio.

Apilado	Indice Tsai-Wu	Von-Mises (MPa)	Presión interna (MPa)	Presión externa (MPa)
Solo composite	0.997	---	8.2	4.33
Composite + liner aluminio	0.461	210.4	8.2	13.58
Composite + liner titanio	0.986	509.02	14.5	17.04
Composite + liner acero	0.391	551.03	12.0	21.55

**Tabla 4. Cargas alcanzadas y esfuerzos en materiales.**

## 6. CONCLUSIONES

Se ha iniciado un estudio de la influencia de los liner en el comportamiento a pandeo en conjunción con el comportamiento a presión interna ya que este es un caso en el que ambos estados de carga son vitales. Una vez realizado el problema de forma lineal, que nos demuestra la importancia del liner en la combinación de cargas propuestas, será necesario profundizar en el tema abordando el análisis no lineal del pandeo. Por lo tanto, como conclusiones podemos decir que:

- La influencia del liner es sumamente importante en este tipo de recipientes
- En los estudios de pandeo no lineal será necesario abordar los problemas de fallos del liner y su interacción con el composite
- El diseño adecuado del conjunto nos permitirá aumentar la profundidad de operación de la nave.

## REFERENCIAS

- ROSS, C.T.F., LITTLE, A.P.F., AIDAR, Y, WAHEEB, A.A. (2009) Buckling of carbon/glass composite tubes under uniform external hydrostatic pressure. *Strain*, 24, Blackwell Publishing Ltd
- MYUNG-HUN KIM, JONG-RAE CHO, WON-BYONG BAE, JIN-HWE KWEON, JIN-HO CHOI, SANG-RAE CHO, YUN-SIK CHO. (2010) Buckling analysis of filament-wound thick composite cylinder under hydrostatic pressure. *International journal of precision engineering and manufacturing*, 11 pp 909-913. Springer.
- CHUL-JIN MOON, IN-HOON KIM, BAE-HYEON CHOI, JIN-HWE KWEON, JIN-HO CHOI. (2010) Buckling of filament-wound composite cylinder subjected to hydrostatic pressure for underwater vehicle applications. *Composite structures* 92 (2010) 2241-2251. Elsevier Ltd.

## **Influencia del patrón de perforado en la fabricación por transferencia de resina de FMLs**

**I. Ortiz de Mendibil, A. Agirregomezkorta, G. Aretxaga, M.A. Sarrionandia, J. Aurrekoetxea,**

Departamento de Mecánica y Producción Industrial, Escuela Politécnica Superior de Mondragon Unibertsitatea, Loramendi 4, Mondragon 20500 Gipuzkoa, España.

**A. Lopez**

Departamento de Procesos de Transformación, Ideko S. Coop, Arriaga 2, Elgoibar 20870 Gipuzkoa, España.

### **RESUMEN**

Se ha fabricado un laminado híbrido (Fibre-Metal-Laminate, FML) de aluminio, fibra de vidrio, y resina epoxi por vía húmeda. Para permitir el flujo de resina a través del FML se han realizado orificios en las láminas de aluminio, variando diámetro y distancia entre taladros manteniendo la misma permeabilidad teórica. Se ha observado una mejor procesabilidad con la incorporación de orificios de menor tamaño. Se ha analizado la influencia de la existencia y la configuración de los orificios en las propiedades mecánicas a tracción tanto del laminado como de sus constituyentes por separado. El aluminio monolítico ve reducido el alargamiento máximo con la incorporación de los taladros. Las propiedades elásticas del FML no se ven alteradas aunque sí se observa que la rotura se induce por los taladros.

### **1. INTRODUCCIÓN**

Los laminados híbridos de fibra y metal (en adelante FML de sus siglas en inglés “Fibre-Metal-Laminate”) consisten en múltiples capas de compuesto y finas hojas de metal apiladas alternativamente, combinando las mejores propiedades de cada uno de los constituyentes.

Desde la primera generación de FMLs se han empleado principalmente matrices termoestables, típicamente epoxídicas, ya que ofrecen mayores niveles de rigidez, resistencia mecánica y térmica que el resto de matrices (Vlot et al. 2001). En la actualidad existen básicamente dos tipos de FMLs comerciales: el GLARE (GLASS REinforced fiber metal laminate) cuyos constituyentes son el compuesto de matriz epoxi reforzado con fibra de vidrio S2 y láminas de aluminio, y el ARALL compuesto por láminas de aramida-epoxi y aluminio. Un claro ejemplo del potencial de los FML es el GLARE, que ha sido ampliamente utilizado en la fabricación del Airbus A380 (Pora et al. 2001). En concreto se ha seleccionado para fabricar dos grandes secciones del fuselaje y en el borde de ataque del timón de cola. La resistencia a la fatiga del GLARE ha sido la clave para su selección como nuevo material del fuselaje, ya que permite mayores tensiones de trabajo que la solución actual en aluminio monolítico, lo que unido a la menor densidad del FML, ha permitido rebajar el peso de la estructura de forma considerable (30%).

La fabricación de FMLs de matriz termoestable consta de varias fases costosas que requieren de mucho tiempo (por ejemplo la deposición de la fibra y el curado en autoclave). Otro inconveniente importante es la dificultad para producir componentes de geometría compleja, ya que requiere de una gran cantidad de mano de obra y los costes asociados son elevados. Con objeto de superar estas limitaciones recientemente, Loos et al. (2009) han planteado la fabricación de FMLs de matriz termoestable mediante VARTM (Vacuum Assisted Resin Transfer Moulding). Este nuevo FML, similar en concepto al GLARE, posee la ventaja de ser más barato y de tener mayor libertad de diseño. Sin embargo, las chapas metálicas del núcleo del FML deben ser taladradas para generar vías de flujo que permitan el correcto llenado de todo el FML, y esto representa una desventaja ya que dichos orificios inician la fisura y reducen la resistencia del material.

En la línea de trabajo de fabricación de FML por vía húmeda se han dado estudios tanto de condiciones de procesado como de propiedades mecánicas del producto. En el primer aspecto Loos et al. (2009) han estudiado el procesado acotando los niveles de permeabilidad óptimos. Posteriormente Baumert et al. (2009) han caracterizado las características estáticas y a fatiga de la configuración propuesta por Loos.

Sin embargo, esta permeabilidad se puede obtener con distintos patrones, combinando el diámetro del taladro y la distancia entre los mismos. Esto puede tener influencia tanto en la procesabilidad como en las propiedades mecánicas, aspectos que todavía no han sido reportados en la bibliografía.

El objetivo del presente trabajo consiste en evaluar la procesabilidad del compuesto con diferentes configuraciones de taladrado y posteriormente caracterizar el FML y cada uno de sus componentes por separado para determinar la influencia de las vías de llenado.

## 2. PROGRAMA EXPERIMENTAL

Del trabajo realizado por Loos se desprende que se ha conseguido un tiempo de impregnación reducido con una permeabilidad del orden de  $10^{-11}$  m<sup>2</sup>. Este valor ha sido utilizado como propuesta a partir del cual se ha programado la fabricación de probetas con dos tamaños de taladro diferentes. Para obtener una permeabilidad teórica similar en las dos probetas se ha recurrido al modelo (ecuación 1) descrito por Roy et al. (2007) y utilizado por otros investigadores para los FMLs (Loos et al. 2009)

$$S_{Teórica} = \frac{n\pi R^4}{8A} \quad (1)$$

Donde  $n$  es el número de orificios,  $R$  es el radio del orificio y  $A$  es el área de estudio. Los taladros se han realizado en un centro de mecanizado de precisión, en la primera variante se han practicado orificios de 0,5 mm de diámetro con una separación entre taladros de 9 mm y en la segunda variante las planchas de aluminio se han taladrado con orificios de 1 mm separados 37 mm entre sí. En el extremo final de las placas según la dirección de flujo, no se ha realizado taladrado con el objetivo de obtener probetas de referencia libres de orificios. En esta parte el flujo se da exclusivamente a través de las capas de fibra de vidrio en la dirección paralela al laminado.

El FML se ha fabricado mediante el apilamiento de láminas de aluminio 2024 T3 de 0,4 mm de espesor y tejido plano de fibra de vidrio con una densidad superficial de 900 g/m<sup>2</sup>, en un esquema de 3/2. Como matriz se ha elegido una resina epoxi (SR 8100/



SD8822) indicada para procesos de transferencia de resina. El laminado obtenido tiene un espesor de 2,45 mm y una fracción volumétrica de metal (MVF) cercana a 0,5.

Para la obtención de los constituyentes por separado se ha realizado la infusión sin ninguna preparación superficial en el aluminio, obteniendo así una intercara débil para un fácil desensamblado del laminado. En cambio, para la obtención del producto final, el FML se ha realizado un anodizado crómico (Alderliesten. 2005) sobre las planchas de aluminio posterior al taladrado.

Se han extraído probetas de tracción de las placas en dirección paralela a la de laminación del aluminio. Las probetas han sido cortadas en geometría rectangular de dimensiones 170x36 mm. La anchura ha sido calculada de manera que la relación anchura/espesor es mayor a 14, asegurando así una reducción de las tensiones interlaminares en el extremo según indican Cortés et al. (2006). Los cantos de las probetas han sido pulidos para reducir el riesgo de entalla.

Los ensayos de tracción se han realizado a temperatura ambiente y una velocidad de 2 mm/min. Para la medición del módulo de elasticidad en el FML se ha utilizado un extensómetro de contacto en una longitud de 50 mm.

### 3. RESULTADOS

#### 3.1 Procesabilidad

Se observa que hay una gran pérdida de vacío en la entrada de resina y una menor velocidad de impregnación en comparación con procesos de infusión de materiales compuestos de espesor semejante, lo que indica que la restricción de flujo debida al aluminio es notable. Aunque las dos variantes presentan permeabilidades teóricas semejantes, la infusión de las placas con taladros de 0,5 mm ha requerido 31 minutos para una completa impregnación mientras que las placas con 1 mm de diámetro han necesitado más de 60 minutos, indicando la gran sensibilidad de la permeabilidad en función de la geometría del taladro. Además existen dificultades para desalojar por completo el aire, derivando en un alto porcentaje en huecos. Durante el desmantelamiento del FML para la obtención de probetas de los constituyentes se ha observado que la distribución de la porosidad varía en función del patrón de perforado. En las probetas de taladro 0,5 mm (Fig. 1a) la porosidad es homogénea mientras que en las probetas con taladros de 1 mm (Fig. 1b) la porosidad es mayor en las inmediaciones del taladro, pudiéndose observar áreas blanquecinas.

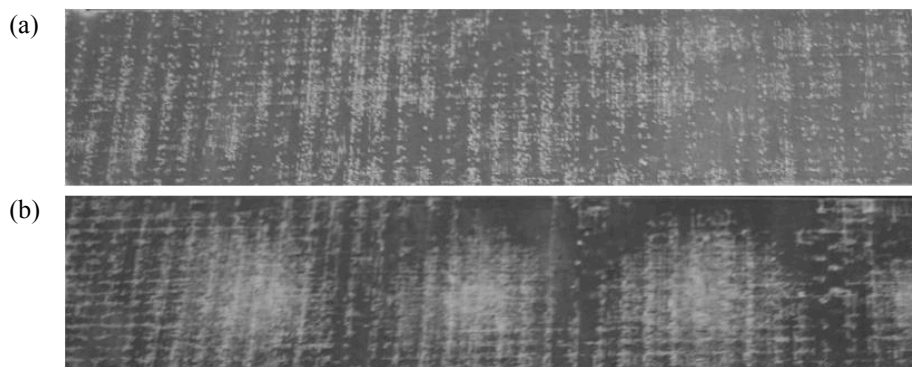


Fig. 1. Probetas de GFRP obtenidas con patrón de 0,5 x 9 mm (a), y de 1 x 37 mm.

### 3.2 Propiedades de los constituyentes

Una vez moldeadas y curadas las placas se ha procedido al corte y desmantelamiento de los FML sin tratamiento superficial para la obtención de probetas de los componentes por separado. La designación de las probetas indica el diámetro de taladrado, así 0 significa que la probeta se ha obtenido de una zona libre de taladros, 0,5 de las zonas con orificios de 0,5 mm, y el índice 1 de las zonas con taladros de 1 mm de diámetro.

En la figura 2 se pueden observar las diferentes fracturas de las láminas de aluminio en función de la disposición de los orificios. Como era de esperar, en las probetas que contienen taladros la grieta se propaga a través de los mismos.

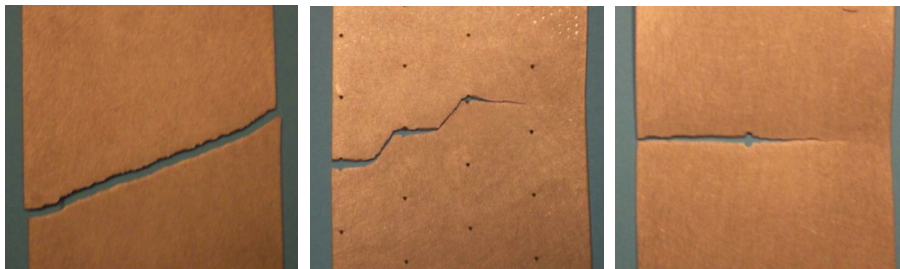


Fig. 2. Fractura de probetas de aluminio.

En la figura 3 se representa la variación de las propiedades a tracción del aluminio tomando como referencia las probetas libres de taladros. Se puede observar un ligero descenso en la resistencia última y un fuerte descenso en el alargamiento a rotura en las probetas taladradas, no distinguiéndose diferencia según el diámetro del orificio. Las propiedades en el régimen elástico no se ven alteradas por la existencia de los taladros.

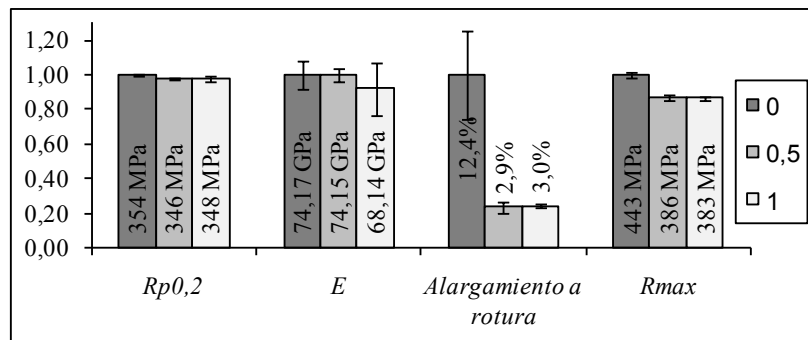


Fig. 3. Comparación de las propiedades a tracción de las probetas de aluminio.

En cuanto a las propiedades del compuesto (Figura 4), y a pesar de la diferencia de porosidad inducida durante la fabricación de los FML explicada en el apartado 2, las propiedades son similares para todas las configuraciones.

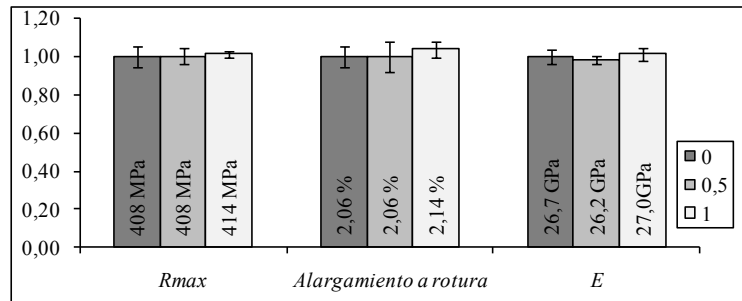


Fig. 4. Comparación de las propiedades a tracción de las probetas de GFRP.

### 3.2 Propiedades del FML

Las diferentes variedades de FML obtenidas mediante el proceso de transferencia por resina han sido caracterizadas a tracción obteniendo un comportamiento bilineal, en todas las configuraciones se han registrado curvas de tensión deformación similares. La figura 5 muestra una curva de tracción de una probeta con patrón de taladrado de 1mm.

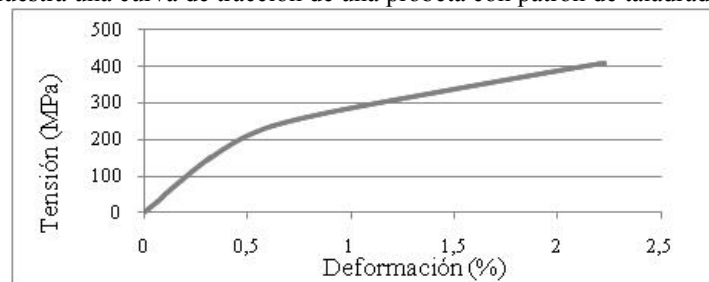


Fig. 5. Curva de tracción del FML.

En la tabla 1 se muestran las propiedades mecánicas más representativas de los FML. Debido a la geometría de ensayo seleccionada se ha producido concentración de tensiones en las inmediaciones de los amarres, propiciándose la rotura por dichas zonas. Debido a este fenómeno no se han podido recoger valores de deformación a rotura y resistencia máxima representativos, obteniendo magnitudes menores a los reales. Aun existiendo una rotura prematura la fisura en el aluminio se propaga a través de los taladros, al igual que en las probetas de aluminio monolítico, dando fuerza a la teoría de una rotura por fallo de aluminio en las probetas con taladros. Se deduce que el material en condiciones reales podría haber alcanzado una deformación a rotura semejante a la deformación máxima del compuesto.

En cuanto a las propiedades en el régimen elástico, no se observa sinergia alguna, obteniendo valores de rigidez intermedias a las de los constituyentes por separado. Como se podía deducir de los ensayos de los constituyentes tanto la rigidez como el límite elástico no se ven influenciadas por el taladro.

	$E$ (GPa)	$R_{p0.2}$ (MPa)	$A_{max}$ (%)	$R_{max}$ (MPa)
0	$45,1 \pm 4,7$	$274 \pm 8$	$1,53 \pm 0,4$	$361 \pm 38$
0,5	$43,2 \pm 3,1$	$268 \pm 1,5$	$1,85 \pm 0,3$	$376 \pm 32$
1	$47,4 \pm 3,5$	$262 \pm 4$	$1,91 \pm 0,3$	$384 \pm 36$

Tabla 1. Propiedades a tracción del FML con diferentes patrones.

#### 4. CONCLUSIONES

Se ha fabricado un material híbrido de aluminio, fibra de vidrio y resina epoxi mediante procesos por transferencia de resina. La configuración de los orificios influye en el tiempo de fabricación del FML, siendo más beneficioso para el proceso el empleo de taladros de menor tamaño. El modelo de permeabilidad definido en la bibliografía no es válido para las FMLs fabricadas mediante infusión. Se ha caracterizado la influencia de dos patrones de taladrado con misma permeabilidad en las propiedades a tracción del laminado y de los constituyentes por separado. La existencia de orificios disminuye la resistencia y elongación a rotura en el aluminio monolítico. Además genera una distribución de porosidad desigual en el estrato de compuesto, no afectando a la respuesta a tracción de este constituyente. Las propiedades en el régimen elástico no se ven alteradas por la existencia de los taladros, sin embargo la fisura de rotura se da a través de los taladros.

#### AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer la empresa Metraltec S.L. de Vitoria por la disposición de sus instalaciones para la realización de los tratamientos superficiales. También quieren agradecer al Departamento de Industria del Gobierno Vasco la financiación concedida (proyecto ACTIMAT, IE10-272). Iñigo Ortiz de Mendibil quiere agradecer al Departamento de Educación del Gobierno Vasco por la beca de programa de formación de personal investigador (BFI 2010.47).

#### REFERENCIAS

- Alderliesten, R. (2005) Fibre Metal laminates, pp 8 *en Fatigue Crack Propagation and Delamination Growth in Glare. Dup Science, The Netherlands*
- Baumert, E.K., Johnson, W.S., Cano, R.J., Jensen, B.J. y Weiser E.S. (2009). Mechanical evaluation of new fiber metal laminates made by the VARTM process *en Proceedings of the 17nd International Conference in Composite Materials, Edinburgh*.
- Cortés, P. Y Cantwell, W.J. (2006) The prediction of tensile failure in titanium-based thermoplastic fibre-metal laminates *en Composites Science and Technology*, 66 pp 2306-2316
- Loos, A.C., Tuncol, G., Long, K., Cano, R.J., Jensen, B.J. y Weiser, E.S. (2009). Flow visualization and modeling of the resin infusion process during manufacture of Fiber metal Laminates by VARTM *en Proceedings of the 17nd International Conference in Composite Materials, Edinburgh*.
- Pora, J. y Hinrichsen, J. (2001) Material and Technology Developments for the Airbus A380 *en Proceedings of the 22nd International SAMPE Europe Conference of the society for the Advancement of Materials and Process Engineering, Paris*.
- Roy, T., Tan, H. y Pillai, K.M. (2007) A method to Estimate the accuracy of 1-D Flow based Permeability Measuring devices *en Journal of composite materials*, 42 pp 2037-2055
- Vlot, A. Y Gunnink J.W. (2001). Fibre Metal Laminates, An Introduction *Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands*.

## Optimización del proceso de moldeo de poliamida in situ

**S. García, C. Elizetxea, L. Palenzuela,**

Departamento de Plásticos y Composites, Unidad de Transporte, TECNALIA, España.

**U. Morales**

Departamento de Ingeniería de producto, Unidad de Transporte, TECNALIA, España.

### RESUMEN

En el presente trabajo, se estudia la influencia de los parámetros de procesado y del tipo de sistema catalítico en el proceso de polimerización de poliamida 6 in-situ. El objetivo es optimizar el proceso tanto en tiempos de ciclo como en propiedades finales de cara a la obtención de componentes de poliamida 6 para serie-media corta a nivel industrial.

### 1. INTRODUCCIÓN

Dentro del mundo de los materiales plásticos se encuentran en una pequeña pero cada día más creciente proporción, los llamados polímeros de ingeniería o termoplásticos técnicos, que en muchos de los casos cubren los requisitos exigidos por sectores como el de la electrónica, transporte, deporte, informática u otros, en los cuáles se requieren buenas propiedades mecánicas, térmicas o químicas.

Estos plásticos técnicos son en su mayoría termoplásticos, por lo que su transformación, se realiza generalmente por procesos de inyección u otros típicos de transformado de termoplástico. Existen otros procesos para la transformación de termoplásticos, pero todos ellos se suelen caracterizar por:

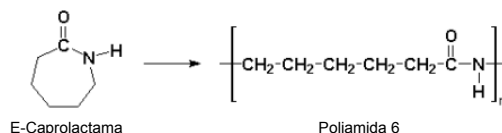
- Ser adecuados para altas series de producción.
- Ser procesos altamente industrializados.
- Ofrecer alta flexibilidad en el diseño y características del producto fabricado

La inyección es un proceso que requiere altas inversiones en maquinaria y utillajes y estos altos costos son únicamente justificables con una serie de producción alta. Por otro lado, este proceso está sometido a importantes limitaciones de peso y volumen de pieza.

Existen en la actualidad, aplicaciones y mercados en los que es necesario cumplir altos requisitos técnicos, para lo cual es necesario el uso de polímeros de ingeniería y que sin embargo pueden ser de baja serie de producción o de alto volumen de material, lo que no permite considerar la inyección como un proceso competitivo.

Paralelamente se conoce desde los años 60, la posibilidad de realizar la polimerización aniónica de las poliamidas a partir de la apertura de anillo de sus respectivas lactamas, (Fig.1) reacción que permite obtener el material en una polimerización en masa. Durante años ha sido utilizada únicamente para fabricar semi-productos tipo bloque o

barra, de los cuales se obtienen, tras un proceso posterior de mecanizado, las piezas o componentes con la geometría final requerida.



**Fig.1. Reacción de apertura de anillo de lactama para la obtención de poliamida**

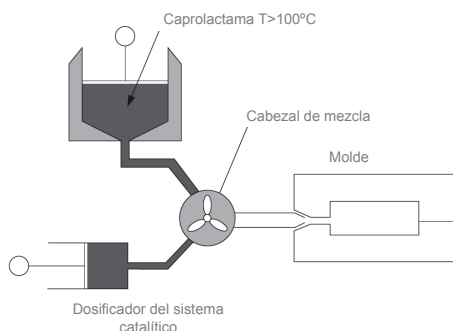
El objetivo de la tecnología desarrollada y aquí presentada, es poder obtener componentes de poliamida 6 a partir del monómero de la poliamida y de un sistema catalítico adecuado. El objetivo es utilizar un sistema automático consistente en un equipo dosificador y un molde termo-regulado.

### 1.1 Descripción de la tecnología

La tecnología está basada en la propiedad que tiene la  $\epsilon$ -Caprolactama, monómero de la poliamida 6, de ser un fluido de muy baja viscosidad (similar a la del agua) a una temperatura relativamente baja (70°C). Esta característica permite que procesos de moldeo por vía líquida, típicos para la fabricación de componentes termoestables, puedan ser utilizados para fabricar una pieza termoplástica de poliamida 6.

De esta manera, la tecnología de polimerización in-situ de poliamida englobaría en un único proceso la síntesis de la poliamida 6 y la obtención/transformación de un componente moldeado.

De una manera simplificada según la Figura 2, el proceso consistiría en fundir el monómero, mezclar y dosificar en una proporción adecuado el sistema catalítico e introducir esta mezcla en el interior de un molde mediante un proceso de colada, infusión o RTM, en función de si el componente requiere refuerzo de fibra o no.



**Fig. 2. Esquema del proceso de polimerización in situ de poliamida**

### 1.2 Control de parámetros

Para el desarrollo de este proceso se ha trabajado en los parámetros relacionados con la propia reacción química de polimerización, con la optimización del proceso y con la obtención del componente adecuado en propiedades mecánicas.

- Materiales: se han valorado sistemas catalíticos basados en sales de Mg y Na (catalizadores) junto con isocionatos y poliisocionatos (iniciadores), variando tanto el tipo de sistema como su concentración molar.
- Parámetros de proceso: se han estudiado temperaturas de fundido y de molde, tiempos de fundido, tiempo de mezcla o atmosfera inerte, entre otros.

En una primera parte (resultados aquí presentados), el objetivo de este trabajo se ha centrado en la selección y optimización de los materiales y los parámetros de proceso a pequeña escala, con el fin de diseñar, en una segunda parte, un equipamiento semi-industrial capaz de fabricar componentes de poliamida 6 con una relación óptima entre el tiempo de ciclo y las propiedades finales del material obtenido. Actualmente, se trabaja en el estudio de los parámetros de molde para la obtención de materiales compuestos teniendo en cuenta la influencia de compatibilidad que tiene la matriz estudiada en éste trabajo tanto con fibras de refuerzo continuas como con nanorefuerzos.

## 2. EXPERIMENTAL

Las probetas se han preparado mediante un proceso de colada en molde metálico. Se han utilizado dos tipos de probetas: a) probetas másicas para evaluar el proceso y tiempo de polimerización mediante un seguimiento de la exotérmica de reacción y b) probetas en forma de hueso para la obtención de propiedades mecánicas a tracción.

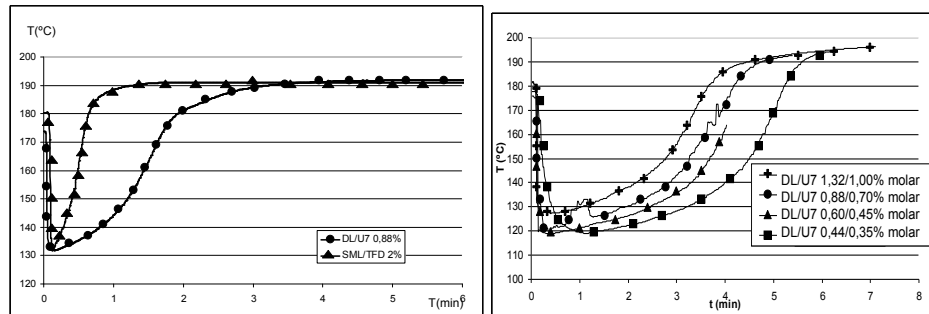
Se ha estudiado el efecto de las siguientes variables en los tiempos de polimerización y propiedades finales:

- Sistema catalítico: Se han utilizado dos tipos de sistemas catalíticos 1) Dilactamato de sodio/poliisocianato en base xileno (DL/U7) y 2) Lactamato de magnesio sólido / Dicloro-terephthaloilo (SML/THF) a diferentes % molares
- Temperatura: El rango de temperaturas estudiadas es de 155 a 175°C para el molde y entre 80 y 135 °C para el fundido
- Velocidad de enfriamiento: Enfriamientos forzados (8°C/min) y no forzados (0.7°C/min).
- Las propiedades mecánicas se han obtenido según norma ISO 527/2 utilizando 3 probetas por lote, obtenidas en una misma colada.

## 3. RESULTADOS

La Figura 3a muestra la curva de reacción de la poliamida aniónica utilizando dos sistemas catalíticos diferentes, uno basado en sal de sodio y otro basado en sal de magnesio. Se observa en ambos casos que se produce una exotermia, debido a la reacción de polimerización, indicativo de que el material está solidificando. La velocidad de reacción, y por tanto el tiempo de polimerización es menor en caso de la sal de Magnesio. Si tomamos como tiempo de polimerización el punto en el cual la curva cambia de pendiente, obtenemos un tiempo para el sistema de magnesio (SML/TFD) de aproximadamente 1 minuto, mientras que es de aproximadamente 2,5

minutos para el caso del sistema de sodio (DL/U7). En la Figura 3b se puede observar como la velocidad de reacción aumenta según se aumenta el porcentaje molar de sistema catalítico (DL/U7), lo cual indica que se producen más reacciones de iniciación y propagación, con lo que la polimerización es más rápida.



**Fig. 3. Curvas de polimerización de la poliamida 6 aniónica: a) diferentes sistemas catalíticos, b) variación del % de sistema catalítico.**

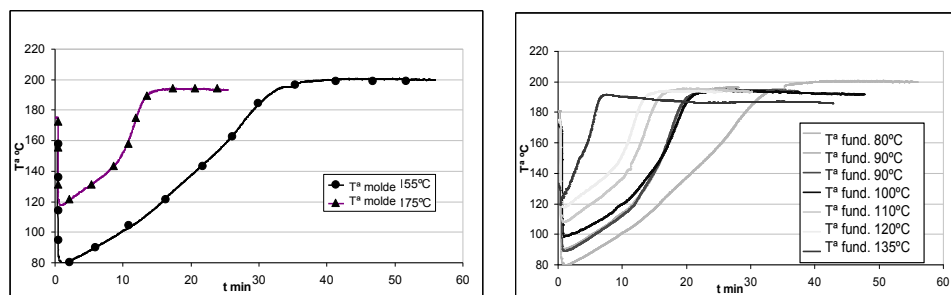
En la tabla 1, se observa como, en el caso del sistema de sodio (DL/U7), el aumento del porcentaje de sistema catalítico, no influye en las propiedades mecánicas.

% molar de cat. (DL/U7)	$T^{\circ}$ Molde ( $^{\circ}\text{C}$ )	$T^{\circ}$ fundido ( $^{\circ}\text{C}$ )	Módulo a tracción (MPa)*	Resistencia a tracción (MPa)*
0,24/0,18	180	135	3200	60
0,44/0,35	180	135	3150	65
0,88/0,70	180	135	3150	70

\*Ensayos realizados con la Poliamida seca. %COV medio por lote: 3% en módulo y 5% en resistencia a tracción.

**Tabla 1. Resultados del ensayo de tracción para probeta de poliamida aniónica con diferentes % de sistema catalítico.**

En la figura 4, se puede observar la influencia de los tiempos de polimerización en la temperaturas de proceso, (4a) temperatura de molde y (4b) temperatura de fundido para una polimerización con un sistema catalítico de sodio a un porcentaje de 0,88/0,70% molar.



**Fig. 4. Curvas de polimerización de la poliamida 6 aniónica: a) diferentes temperatura de molde, b) variación de la temperatura de fundido.**



Se puede observar en ambos casos que la reacción de iniciación necesita un aporte de temperatura, aunque posteriormente la de propagación /cristalización sea exotérmica, y que por tanto el tiempo de polimerización se reduce notablemente tanto a temperaturas de fundido altas, como a temperaturas de molde altas.

En la tabla 2, se puede observar la influencia del proceso de enfriamiento (forzado mediante circuito de refrigeración o libre) en las propiedades mecánicas para una poliamida aniónica al 0,88/0,44% de DL/U7 a una  $T^a$  fundido de 130°C y una  $T^a$  de molde de 155°C.

Enfriamiento forzado		Enfriamiento no forzado	
Módulo a tracción (MPa)*	Resistencia a tracción (MPa)*	Módulo a tracción (MPa)*	Resistencia a tracción (MPa)*
1900	55	2900	60

*\*Ensayos realizados con la Poliamida seca. %COV medio por lote: 3% en módulo y 5% en resistencia a tracción.*

**Tabla 2. Resultados del ensayo de tracción para probeta de poliamida aniónica con diferentes enfriamientos**

Se observa una disminución de las propiedades mecánicas cuando el enfriamiento es forzado. Este comportamiento se explica teniendo en cuenta las dos fases de cristalización que sufre la poliamida aniónica en este proceso, una primera fase producida durante la etapa de propagación y crecimiento de la cadena y una segunda fase producida una vez terminada la polimerización y que se da debido a que el material está por encima de su  $T_g$ , lo que permite continuar la cristalización de las cadenas. Cuando obligamos a la poliamida a enfriarse rápidamente, estamos disminuyendo notablemente el tiempo de esta segunda cristalización, por lo que resulta un material más amorfo, con menores propiedades a tracción, y una pérdida importante en rigidez.

#### 4. CONCLUSIONES

El ciclo de procesado para la fabricación de componentes de poliamida 6 mediante polimerización aniónica está afectado tanto por el tipo y porcentaje de sistema catalítico como por las temperaturas de proceso. Mayores porcentajes de sistema catalítico y mayores temperaturas de procesado llevan a tiempos de polimerización más cortos y por tanto un ciclo de procesado menor. Además, se ha observado que el aumento del % de sistema catalítico no influye negativamente en sus propiedades finales. Por el contrario enfriamientos lentos, que conllevarían un aumento del ciclo de procesado, producen propiedades mecánicas ligeramente superiores.

#### AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido realizado en el marco de los siguientes proyectos:

Proyectos privados con HONDA (sector automoción) y POLIFLUOR (sector mecanizado plástico) y Proyectos públicos: ETORGAI ASEGURA 2009-2011 (SPRI)

**REFERENCIAS**

- G. RUSU, E. RUSU (2001) Caprolactam-Laurolactam (Nylon 6/12) Copolymers: Synthesis and Characterization" 'Petru Poni' Institute of Macromolecular Chemistry, 700487 Iasi, Romania
- K. UEDA, M. HOSODA, T. MATSUDA, K. TAI, (1998) Síntesis of high molecular weight nylon 6 by anionic polymerization of ε-caprolactam formation of cyclic oligomers. *Polym. J.* 30 (3) 186-191
- K. VAN RIJSWIJK, S. LINDSTEDT, D. P. N. VLASVELD, H. E. N. BRESE, A. BEUKERS (2006) Reactive processing of anionic polyamide-6 for application in fiber composites: A comparative study with melt processed polyamides and nanocomposites. *Polymer Testing* 25 873-887
- K. VAN RIJSWIJK, J. J. E. TEUWEN, H. E. N. BERSEE \*, A. BEUKERS (2009) Textile fiber-reinforced anionic polyamide-6 composites. Part I: The vacuum infusion process. *Composites: Part A* 40 1-10
- M. KRISTOFIC, A. UJHELYIOVA (2006) PA6, Co-polyamides of ε-caprolactam with Nylon Salt of diethylenetriamine + adipic Acid and their thermal properties. *Slovak University of Technology. Faculty of chemical and food Technology*
- S. GARCIA, L. PALENZUELA (2009) EP 09382294, Process and device for polymerizing lactams in mold. ID01848795
- ZUZANA KADLECOVÁ A, RUDOLF PUFFR B, JOSEF BALDRIAN B, PAVEL SCHMIDT B, JAN RODA A, JIRÍ BROŽEK (2008) Homoionic inorganic montmorillonites as fillers for polyamide 6 Nanocomposites. *European Polymer Journal* 44 2798-2806

## **Mecanizado de alto rendimiento de composites reforzados con fibras naturales**

**A. López-Arraiza, I. Ferreres,**

Procesos de Transformación, Centro Tecnológico Ideko-IK4, España.

**M. Sarrionandia, J. Aurrekoetxea**

Dpto. de Mecánica y Producción Industrial, Universidad de Mondragón, España.

### **RESUMEN**

La creciente introducción de las fibras naturales como refuerzo de composites de matriz polimérica conlleva un nuevo reto: su mecanizado. En el presente trabajo se ha fabricado, mecanizado e inspeccionado un laminado de resina poliéster reforzado con fibra de yute bidireccional. El objetivo fundamental se ha centrado en aplicar el nuevo sistema con aspiración interna de viruta para el proceso de fresado de biocomposites de fibra de yute. Mediante rugosimetría y microscopía óptica y electrónica, se ha comprobado la calidad del acabado final así como la ausencia de delaminaciones en la pieza de biocomposite. Además, la aspiración de más del 95 % de la viruta por el interior de la herramienta permite mejorar las condiciones de trabajo y la vida útil tanto de la herramienta como del propio centro de mecanizado.

### **1. INTRODUCCIÓN**

Los composites de matriz polimérica reforzados con fibras (FRPs) son materiales de creciente utilización en la fabricación de piezas para sectores tan diversos como el aeronáutico, eólico, naval o construcción, debido fundamentalmente a su importante combinación de propiedades mecánicas y densidad. Las matrices más habituales utilizadas en los FRPs son las resinas termoestables tipo epoxi, poliéster o viniléster y se refuerzan con fibras de vidrio, carbono o aramida.

Actualmente, existe una gran tendencia a sustituir dichas fibras sintéticas por otras de origen natural dando lugar a productos medioambientalmente más sostenibles (Mohanty et al. 2002). Entre las fibras naturales más habituales se encuentran: el lino, el cáñamo, el sisal, el bambú o el yute. Además de ser materiales renovables y biodegradables, tienen elevadas propiedades específicas como rigidez, resistencia al impacto y ductilidad (Scarponi et al. 2009). Son también buenos aislantes térmicos y acústicos, tienen baja densidad, son de bajo costo y no son materiales irritantes ni para la piel ni para las vías respiratorias (Dissanayake et al. 2009).

La mayoría de los trabajos de investigación se están centrando en reducir la absorción de humedad de las fibras naturales y en mejorar la adhesión fibra-matriz. Otra línea de investigación relacionada con los biocomposites es su proceso de fabricación, más

concretamente, se está trabajando para que los nuevos productos se puedan procesar mediante los procesos tradicionales de fabricación de composites como “Sheet Moulding Compound” (SMC) o “Resin Transfer Moulding” (RTM) (Rouison et al. 2006).

Por otro lado, prácticamente todas las piezas de composite se mecanizan para obtener el acabado final y para permitir la unión con las piezas adyacentes. En este sentido, se hace necesario estudiar el mecanizado de los nuevos biocomposites para lograr óptimos acabados evitando daños que puedan comprometer la vida en servicio de la pieza final. En el presente trabajo se ha estudiado el proceso de fresado con aspiración interna de viruta de un laminado de fibra de yute y se ha caracterizado el acabado final mediante rugosimetría, microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido.

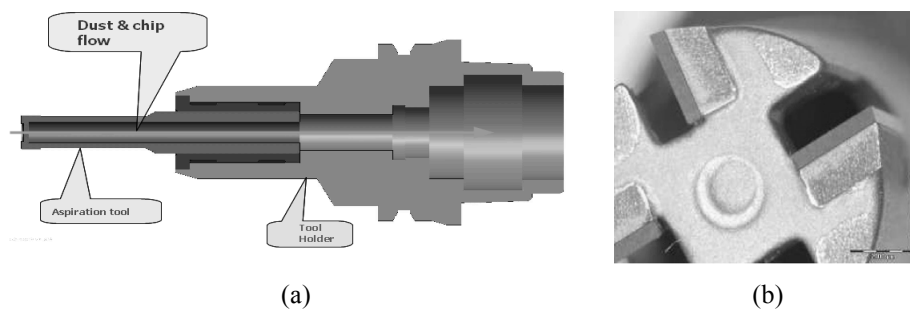
## 2. MATERIALES Y MÉTODOS

### 2.1 Materiales

Se ha utilizado una resina poliéster, POLYLITE® 413-575, de uso habitual en el sector eólico y se ha reforzado con 14 capas de tejido de yute bidireccional 0/90 de gramaje 305 g/m<sup>2</sup> suministrado por la empresa Tejijut. El laminado de dimensiones 500 mm x 300 mm x 10 mm se ha fabricado mediante el proceso de moldeo por inyección de resina (RTM) ayudado por vacío, obteniéndose un 30% en peso de fibra natural.

### 2.2 Herramientas y parámetros de mecanizado

Las pruebas de fresado se han llevado a cabo en un centro de mecanizado (MML-500) adaptado con bomba de aspiración. Se han utilizado herramientas diseñadas y fabricadas en el marco del proyecto europeo “ASPIRATE” liderado por Ideko-IK4. Como se puede ver en la Figura 1a, la herramienta de mecanizado dispone de un orificio interno por donde se succiona la viruta y el polvo generado, se dirige hacia el porta-herramientas y posteriormente se recoge en el recipiente correspondiente. En la Figura 1b se pueden observar los cuatro filos de corte de PCD (diamante policristalino) dispuestos de tal manera que cortan y orientan la viruta hacia el interior de la herramienta.



**Fig. 1. Sistema de aspiración interna de viruta (a) y filos de corte de PCD (b).**

El diámetro de la herramienta utilizada fue de 10 mm y se realizaron ranuras de 5 mm de profundidad a lo largo de toda la placa de biocomposite. Se utilizaron tres

velocidades distintas de avance de herramienta: 350 mm/min, 500 mm/min y 570 mm/min con una velocidad de giro del cabezal de 6300 rpm. Dichas condiciones de mecanizado se decidieron por similitud a las utilizadas con fibras sintéticas (vidrio y carbono).

### 2.3 Calidad del mecanizado

Las medidas de rugosidad superficial se realizaron mediante un rugosímetro portátil (Mitutoyo Surftest SJ-301). El parámetro  $R_a$  (valor promedio de rugosidad en  $\mu\text{m}$ ) se ha medido a una velocidad de 0,5 mm/s a lo largo de las ranuras mecanizadas.

Las fotos de microscopía óptica se adquirieron mediante un Microscopio Olympus SZX12 con aumentos entre 7 y 100. El equipo SEM utilizado en este trabajo es un Carl Zeiss AG – EVO®40 y las muestras se metalizaron con paladio para mejorar la calidad y resolución de las imágenes.

## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la tabla 1 se presentan los valores de rugosidad obtenidos para las distintas condiciones de mecanizado así como los porcentajes de aspiración de viruta obtenidos tras pesar el material aspirado. Cada condición de avance de herramienta se realizó sin aspiración “off” y con aspiración “on” para determinar las diferencias en la calidad final de la ranura mecanizada. Como se puede observar, la mejor rugosidad superficial se ha obtenido con aspiración interna de viruta a 500 mm/min y coincide también con el mayor porcentaje de aspiración. Dicho parámetro de mecanizado se puede considerar el óptimo para biocomposite de yute ya que menores o superiores avances de herramienta dan lugar a peores rugosidades superficiales y menor porcentaje de viruta extraída.

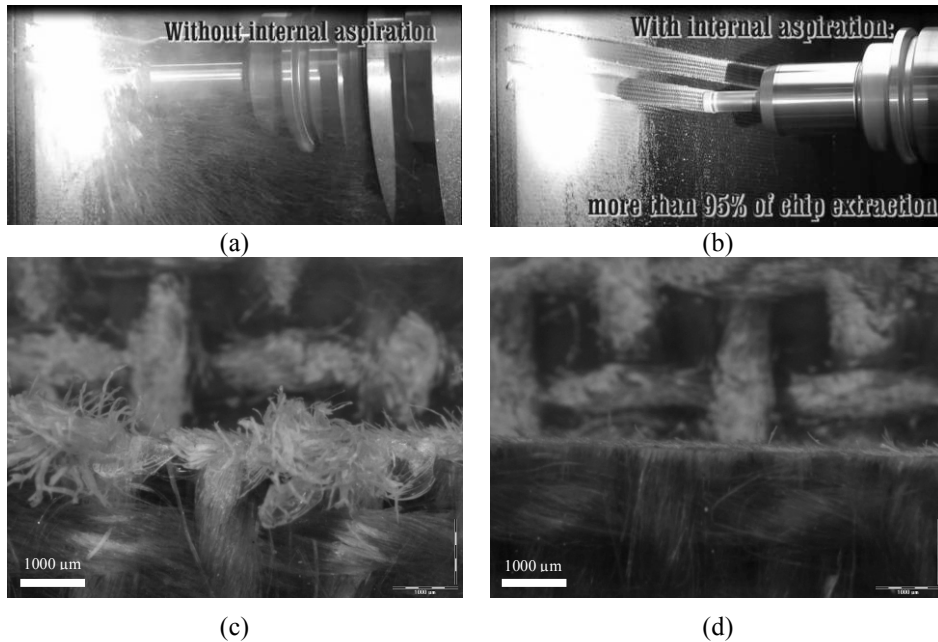
Los valores de  $R_a$  del laminado de yute son considerablemente superiores a los obtenidos con fibra de carbono o vidrio (Sheikh-Ahmad 2009) que se encuentran alrededor de  $R_a = 0,8 \mu\text{m}$ , y se deben a que el tamaño de hilo y el trenzado característico de la fibra natural es mucho más grueso que el de las fibras sintéticas.

Avance (mm/min)	350		500		570	
	off	on	off	on	off	on
$R_a$ ( $\mu\text{m}$ )	4,4 $\pm$ 0,3	3,2 $\pm$ 0,3	3,4 $\pm$ 0,1	2,3 $\pm$ 0,1	7,3 $\pm$ 0,6	3,9 $\pm$ 0,3
Aspiración (%)	----	90 - 95	----	94 - 98	----	92 - 94

**Tabla 1. Rugosidad y porcentaje de aspiración para distintas condiciones de fresado.**

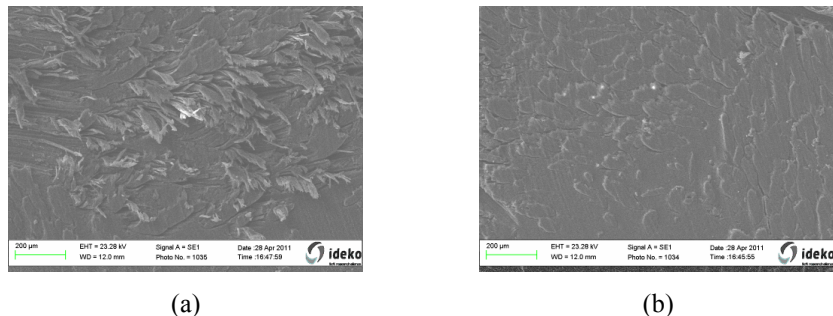
En cualquiera de las condiciones de mecanizado ensayadas, la aspiración interna de viruta mejora no sólo el entorno de trabajo sino también la calidad del mecanizado final. En la Figura 2a se puede observar la ranura mecanizada sin aspiración a 500 mm/min donde se genera una nube de polvo y viruta que impide una correcta visualización del proceso. En la Figura 2b, la fresa aspira prácticamente la totalidad de la viruta y el polvo generado, mejorando el entorno de trabajo y la vida útil de la herramienta, ya que el flujo de aire actúa como refrigerante del filo de corte disminuyendo su desgaste.

Las fotos obtenidas en el microscopio óptico muestran el borde de la ranura mecanizada. Dicho borde presenta fibra mal cortada y desprendida del biocomposite (Figura 2c) mientras que la calidad superficial lograda con aspiración es visiblemente superior con limitada presencia de fibra rota (Figura 2d).



**Fig. 2. Mecanizado a 500 mm/min sin aspiración (a) y con aspiración de viruta (b) e imágenes de las ranuras obtenidas (c) y (d) respectivamente.**

Para un mejor estudio de la superficie mecanizada se han obtenido imágenes del fondo de la ranura en el SEM. La Figura 3a muestra la imperfección del corte de la fibra de yute y el arrastre de fibras en la dirección de avance de la herramienta. Por contra, en la Figura 3b la superficie mecanizada del material es más homogénea y no se aprecian fibras rotas ni arrastre de fibras. Cabe mencionar que en ningún caso se han detectado delaminaciones, es decir, el habitual despegue interlaminar en las últimas capas mecanizadas.



**Fig. 3. Imágenes SEM del fondo de la ranura mecanizada.**

#### 4. CONCLUSIONES

Entre las conclusiones más relevantes que se han obtenido en el presente trabajo de investigación se pueden destacar las siguientes:

- El nuevo sistema con aspiración interna de viruta desarrollado para el proceso de fresado, se puede aplicar satisfactoriamente para biocomposites de fibra de yute.
- A pesar del alto gramaje de la fibra natural, los porcentajes de aspiración interna de viruta son superiores al 95 %.
- Ajustando los parámetros de corte se pueden alcanzar calidades de acabado superficial aceptables bajo condiciones de productividad industrial.
- El mecanizado del biocomposite no ha dado lugar a delaminaciones o despegues interlaminares que puedan comprometer la integridad funcional de la pieza final.

#### AGRADECIMIENTOS

Se agradece la subvención concedida por parte del 7º Programa Marco de la Comunidad Europea (FP7/2007-2013) al proyecto ASPIRATE nº 232127. Igualmente se agradece el apoyo del programa ETORGAI del Gobierno Vasco al proyecto BIOBASED MATERIALS (IEI09-017).

#### REFERENCIAS

- DISSANAYAKE, N.P.J., SUMMERSCALES, J., GROVE, S.M. Y SINGH, M.M. (2009). Life Cycle Impact Assessment of flax fibre for the reinforcement of composites. *J. Biobased Mater. Bioenergy*, 3, pp. 245-248.
- MOHANTY, A.K., MISRA, M. Y DRZAL, L.T. (2002). Sustainable Bio-Composites from Renewable Resources: Opportunities and Challenges in the Green Materials World. *J. Polym. Environ.* 10, pp. 19-26.
- ROUISON, D., SAIN, M. Y COUTURIER, M. (2006). Resin transfer molding of hemp fiber composites: optimization of the process and mechanical properties of the materials. *Compos. Sci. Technol.* 66, pp. 895-906.
- SCARPONI, C., PIZZINELLI, C.S., SÁNCHEZ-SÁEZ, S. Y BARBERO, E. (2009). Impact load behaviour of resin transfer moulding (RTM) hemp fibre composite laminates. *J. Biobased Mater. Bioenergy* 3, 298-310.
- SHEIKH-AHMAD, J.Y. (2009). Milling and Trimming of FRPs, *en Machining of Polymer Composites* (Ed. Springer) pp. 160-186, The Petroleum Institute, Department of Mechanical Engineering, Abu Dhabi.





## **Estudio del curado y postcurado de una resina de bismaleimida en la obtención de materiales compuestos**

**M<sup>a</sup> A. Rodríguez González, A. García, J. Cabezas, L. Fernández,**  
Universidad de Extremadura, España.

**F. Rubio, J. Rubio, J. L. Oteo, A. H. Tamayo,**  
Instituto de Cerámica y Vidrio (C.S.I.C.), España.

**A. Murciego, R. Rojas**  
Universidad de Salamanca, España.

### **RESUMEN**

El presente trabajo es un ejemplo del formato en el que se deben presentar los trabajos para el IX Congreso Nacional de Materiales Compuestos, que se celebrará durante los días 5 a 8 de julio de 2011 en Girona. Se ruega empezar con un resumen en el cual se establezca de forma clara y concisa los objetivos, el contenido y las conclusiones del artículo. El resumen debe ser inteligible por sí mismo sin tener que referirse al artículo. En el resumen no deben mencionarse figuras, tablas o referencias bibliográficas.

Las resinas de Bismaleimida (BMI) son resinas utilizadas principalmente tanto en el sector aeronáutico como en el sector aeroespacial. Tienen, como característica fundamental, la de poder trabajar a temperaturas más elevadas que las resinas epoxi que son las más ampliamente utilizadas. Por tanto, los materiales compuestos fabricados con la resina de Bismaleimida son utilizados en zonas donde las sollicitaciones térmicas son elevadas.

Sin embargo, para que dichos materiales compuestos se comporten de forma adecuada es necesario que tanto su curado como su post curado, en tiempo y temperatura, se hayan realizado de forma correcta y adecuada.

En este trabajo se ha llevado a cabo un estudio tanto de la temperatura como del tiempo de curado y post curado en la fabricación de materiales compuestos a partir de resina BMI y mats de fibras de vidrio. La resina utilizada ha sido la denominada Homide 250 de la firma comercial HOS-Technik (Austria). Esta resina se suministra en forma sólida de color amarillento y de tamaño de partícula aproximado de 200 micrómetros. Como es bien sabido, la fabricación de materiales compuestos en base a resinas sólidas conlleva bastantes dificultades debido principalmente a la necesidad de fundir la resina, adquirir la viscosidad adecuada para que fluya entre las fibras, etc., y finalmente llevar a cabo un programa térmico de enfriamiento que no genere tensiones que puedan provocar roturas.

Para poder fabricar los materiales compuestos en base a resina BMI lo primero que se realizó fue buscar un disolvente adecuado para dicha resina. De entre todos los que se podían utilizar, se seleccionó la Dimetilformamida (DMF) debido principalmente a su

alto punto de ebullición y alta temperatura de auto ignición y que era un disolvente que admitía gran cantidad de resina.

Una vez seleccionado el disolvente, se prepararon diferentes mezclas en peso BMI/DMF que fueron: 1:2, 2:2, 3:2, 4:2 y 6:2. A partir de estas mezclas se fabricaron materiales compuestos obteniéndose como resultado que la mejor mezcla era la 4:2. La de menor relación proporcionaba materiales compuestos frágiles y la mezcla de mayor contenido en BMI debido a su alta viscosidad, no todas las láminas de fibras de vidrio quedaban correctamente impregnadas. Por tanto, se eligió la mezcla BMI/DMF 4:2 para el estudio de las temperaturas y tiempos de curado y post curado en la fabricación de materiales compuestos en base a resina de Bismaleimida.

Los materiales compuestos se fabricaron en un molde de hierro de 400 cm<sup>2</sup> utilizando 6 capas de mat de fibra de vidrio (M123300x100 mat de hilos cortados, Vetrotex) y aproximadamente 100 ml de la mezcla BMI/DMF. Se utilizó un desmoldeante para evitar la adhesión de la resina al molde metálico.

El estudio llevado a cabo en este trabajo consistió en determinar las temperaturas y los tiempos óptimos de los procesos de curado y post curado de la resina de Bismaleimida. Las temperaturas de curado fueron 190 y 200°C y tiempos de 2, 4 y 8 horas y las temperaturas y tiempos de post curado fueron 210, 220 y 250°C y tiempos de 1, 2 y 4 horas.

Una vez obtenidos los materiales compuestos se determinaron sus propiedades mecánicas mediante flexión en 3 puntos y tracción. También se realizó una caracterización mediante microscopía óptica (MO) y microscopía electrónica de barrido (MEB) para observar la unión entre los mats de fibras de vidrio y la resina utilizada. El mejor tiempo y temperatura de curado y post curado se seleccionó de acuerdo a las mejores propiedades mecánicas.

## ABSTRACT

The Bismaleimide resins (BMI) are mainly used in the aeronautic as well as in the rocket sector. They can work, as main characteristic, at higher temperatures than epoxies. Then, the composite materials fabricated with BMI resins are used in places where high temperature resistance is needed.

In this work, we have carried out a study of curing and post-curing temperature and time cycle in the fabrication of composite materials from BMI resin and glass fiber mats. The used resin was Homide 250 from HOS-Technik (Austria). This resin is solid, yellow color with a particle size of about 200 micrometers. As it is well known, the fabrication of composite materials from solid resins is hard because it is necessary first to melt the resin, to get the adequate viscosity for flowing between fibers, etc., and finally to carry out a thermal program that avoid tensions in the final composite.

However, it is necessary to carry out a correct and appropriate curing and post curing cycles in time and temperature in order to get good composite materials.

In order to fabricate the composite materials by means of BMI resin, first a good solvent was searched in order to dissolve the solid resin. The solvent was Dimethyl-formamide (DMF).

Once solvent was chosen, different mixtures in weight BMI/DMF were prepared. They were 1:2, 2:2, 3:2, 4:2 and 6:2. From these solutions different composite materials were prepared and analyzed. The best solution was 4:2. When low resin was used in the mixture, the obtained composite material was very poor in mechanical properties and when too much resin was used in the solution, high viscosity was obtained and hard to manipulate.

The composite materials were fabricated in an iron mold of 400 cm<sup>2</sup> using 6 sheets of glass fibre mat (M123 300x100, Vetrotex) and approximately 100 ml of BMI/DMF solution using a demoulding product in order to avoid the adhesion between mold and composite.

The study of this work deals with to optimize temperatures and times of curing and post-curing of BMI resin. The curing temperatures were 190 and 200°C for 2, 4 and 8 hours and post-curing temperatures and times were 210, 220 and 250°C and 1, 2 and 4 hours respectively.

Once composite materials were obtained, mechanical tests were carried out in each sample in order to obtain the main parameters using 3 point flexural bending test and tensile strength. We also carried out the a surface analysis by means of Optical Microscopy and by means of Scanning Electron Microscopy (SEM) a characterization of the damage was performed. The optimum time and temperature of curing and post curing was selected in accordance with the best mechanical properties.



## **Influence of the curing method on the failure of composite adhesive joints**

**D. Vicentini, A. Barroso, V. Mantič, F. París, D. Canales**

Grupo de Elasticidad y Resistencia de Materiales, E. T. S. Ingenieros, Universidad de Sevilla, España.

### **ABSTRACT**

With the increasing utilization of composite materials in industry, the adhesive joints become a prominent alternative against the traditional joining methods (bolts and rivets), in which greatest gradient of stresses appear. In addition the cutting of fibres is another disadvantage. Between the manufacturing processes for adhesive joints made with structural epoxy thermosetting film adhesives (up to 80°C in service temperature), the autoclave and hot plate press were studied in this work. More specifically, this study aimed to make a comparison between both techniques, in terms of mechanic characteristics as in performance of the joints. For this purpose, 6 specimens were prepared and manufactured previously in hot plate press and tested under fatigue load. Additionally 11 specimens were manufactured in the autoclave and tested for comparison with the first ones, 4 in tensile and 7 in fatigue. The joints were made with the same material (Carbon Fibre Reinforced Polymer – CFRP – AS4/8552 unidirectional, twelve plies and aluminium L3140 or AA2024 as adherents, and a structural adhesive film FM73 from Cytec) and geometry. The specimens were tested under static and fatigue load (shear test by tensile loading in both cases). Subsequently, the failure was observed by optical microscopy. The experiments showed predominant cohesive debonding in every joint tested. The results revealed the brittle behaviour of the adhesive; also the specimens manufactured by the autoclave technique presented a higher strength (about 25%) for static load when compared with those manufactured by hot plate technique. The use of this technique allows the formation of bubbles that will remain trapped within the joint at the end of the curing process.

### **1. INTRODUCTION**

The use of adhesive joints between composite and metallic materials gives rise to better mechanical behaviour among other joining methods with the incomparable advantage to allow their use in light-weight structures. However, their behaviour in failure is not completely understood yet, bearing in mind that the failure mechanism includes crack initiation, progression and finalizing with the rupture of the component. As a proof of this, current design procedures are still often based on the well-established static approaches for almost all structures (Schön et al. 2003). Despite of this, some effort aiming fatigue failure predictions in adhesive joints has been carried out, as can be appreciated in recent works by Kinloch et al. (1993), Pirondi et al. (2009)], Quaresimin et al. (2006), Erpolat et al. (2004), for example. More complete information about fatigue in polymers is available in Sauer et al. (1980) and in Ashcroft et al. (2008) for

adhesive joints. For fatigue threshold characterization in Double Lap Joint (DLJ in what follows), can be found in Erpolat et al. (2004) and Ashcroft et al. (2002).

Nevertheless, all contributions aiming a better understanding of failure in adhesive joints in failure could suffer significant changes whether the optimal procedure in manufacturing of real joints is carried out or not. In this specific subject, one of the few works that can be found on literature is the study of da Silva et al. (2004), which basically compares two different manufacturing procedures (vacuum release technique against autoclave) for a particular Redux 326 adhesive system. They exhaustively analysed the adhesive under temperature, during and after manufacturing process, quantifying the amount of voids in each case. However, with respect to mechanical tests, they only carried out lap shear test by static tensile loading in single lap joint with steel as adherent.

In the present work, static and fatigue experimental tests in adhesive DLJ between Carbon Fibre Reinforced Polymer (CFRP) and aluminium plates were carried out. Eleven specimens were already manufactured previously (Barroso, 2007) in Hot Plate Press (HPP), and five of them were already tested under static load. For comparison purposes, eleven additional specimens were manufactured in Autoclave (AC), seven of them were tested in fatigue and four under static load.

This work aimed the acquisition of the data available, producing new specimens and carrying out tests for comparison HPP against AC technique in terms of mechanical characteristics as well as in performance of the joint. In addition this sort of study is also useful when only one of these techniques is available, either for cost or operational restrictions.

## 2. JOINT CONFIGURATION AND MANUFACTURING PROCESS

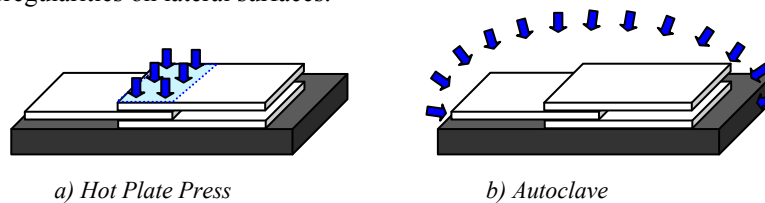
In this work a particular geometry of adhesive DLJ was studied, following the standardized procedure by ASTM D 3528-96. The adherents are Aluminium 2024 (or L3140 according U.N.E. specification) and CFRP (AS4/8552 unidirectional fibre  $[0]_{12}$ ) plates, jointed by a structural adhesive (FM 73). The following material properties were considered:  $E=68670 \text{ MPa}$  (Young modulus),  $\nu=0.33$  (Poisson ratio) for Aluminium;  $E_x=141300 \text{ MPa}$ ,  $E_y=E_z=9580 \text{ MPa}$ ,  $\nu_{xy}=\nu_{xz}=0.3$ ,  $\nu_{yz}=0.32$ ,  $G_{yz}=3500 \text{ MPa}$ ,  $G_{xy}=G_{xz}=5000 \text{ MPa}$  (shear modulus) for CFRP ( $x$  being the fibre direction) and  $E=3000 \text{ MPa}$ ,  $\nu=0.35$  for the Adhesive.

With respect to the surface preparation, the Aluminium was anodized or etched. On the CFRP surface a peel ply was used in order to protect the surface and improve the adhesion.

In both processes (HPP and AC) the adhesive was cured in a bonding press of  $0.28 \text{ MPa}$  ( $2.8 \text{ bar}$ ) at  $115^\circ\text{C}$  for 90 min with the panels shimmed. In this stage, the only difference between the AC and HPP manufacturing processes is that in the first one, the hydrostatic pressure of  $0.28 \text{ MPa}$  must be applied homogeneously in all directions of the specimen and for HPP a special care must be taken when converting the necessary pressure to the real force that would be applied on the overlap by the press. This force (in  $kN$ ) is given by  $F_{\text{press}} = p \cdot A_{\text{lap}}/1000$ , where  $p=0.28 \text{ MPa}$  is the pressure recommended by the manufacturer and  $A_{\text{lap}}$  (in  $\text{mm}^2$ ) is the total area of the overlap. Figure 1 presents a scheme of the pressure being applied in both cases.

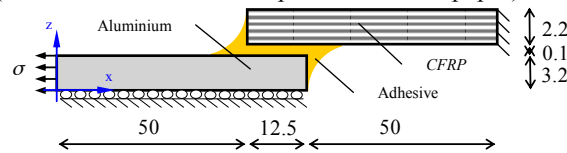
Fatigue tests were conducted in the Instron 8802, 8801 and 1341 servohydraulic testing machines, as not always the same machine was available for the tests.

For AC specimens, the adhesive was supplied as a tacky film which must be left out of the freezing some hours before. The procedure is done inside a clean room. Once the adherents were cleaned (in the case of CFRP the peel ply only need to be pulled out) the adhesive lamina is cut and fixed in the position in which the overlap will take place. For more details about the manufacture process in adhesive joints, see Pate (2002). Two plates of CFRP (previously manufactured) were covered with Teflon and used to sustain the adherents in the correct position. The entire set was additionally fixed with a high temperature tape and evolved with Teflon followed by airweave fabric. Next, a vacuum bag was prepared; leaving a thermocouple in the CFRP for a better temperature monitoring and the lay-up and compaction process took place before the final autoclave curing. Once the cure cycle is finished, the composite plate is carefully cut in a water-cooled diamond circular saw from one side, and from the other side a saw for metallic materials was used with the Aluminium. Finally the specimens were polished to remove some irregularities on lateral surfaces.



**Fig. 1. Applied pressure during manufacturing.**

The symmetric geometry of the final sample is depicted in Figure 2. The specimen width is 25 mm (the third dimension not represented at the paper).



**Fig. 2. Geometry of the DLJ (units in mm).**

### 3. EXPERIMENTAL TESTS

For static tests, ASTM D 3528-96 was taken as reference and four AC specimens (called AC 1 to 4) were manufactured and tested, giving the average strength of 30.1 MPa. The data for the five HPP specimens tested by Barroso (2007) was taken for comparison with this work, where the average strength was 22.6 MPa.

The procedure of the fatigue tests were carried out following the ASTM D 3166-79, in the absence of another more specific standard. Table 1 shows the summarized fatigue data for each specimen tested. Six HPP specimens were tested and seven AC specimens were manufactured and tested in fatigue under load control. Humidity and temperature were kept constant during the experiments, being 35% and  $20 \pm 1^\circ\text{C}$  respectively. A positive asymmetric cyclic load was applied considering  $R = 0.1$  as stress ratio. Table 1 summarizes the extreme maximum and minimum applied load ( $P_{max} - P_{min}$ , both in kN) and the percentage of  $P_{max}$  with respect to the ultimate static load ( $P_u$ , in average) in shear test by tensile static load.

A frequency of 1200 cycles/min (or 20 Hz) was used for all specimens. For the correct position of the specimen in the machine, one auxiliary aluminium plate with the same thickness of the metallic adherent was used as a scotch to avoid squeezing the composite adherent. It was positioned between the CFRP plates.

Specimen	$P_{max} - P_{min}$	% $P_u$	Specimen	$P_{max} - P_{min}$	% $P_u$
HPP 1	6.9 – 0.69	≈ 50%	AC 5	9.21 – 0.92	≈ 50%
HPP 2	9.7 – 0.97	≈ 70%	AC 6	12.9 – 1.29	≈ 70%
HPP 3	8.3 – 0.83	≈ 60%	AC 7	11.05 – 1.105	≈ 60%
HPP 4	8.3 – 0.83	≈ 60%	AC 8	11.05 – 1.105	≈ 60%
HPP 5	6.9 – 0.69	≈ 50%	AC 9	9.21 – 0.92	≈ 50%
HPP 6	6.9 – 0.69	≈ 50%	AC 10	9.21 – 0.92	≈ 50%
			AC 11	12.9 – 1.29	≈ 70%

Table 1. Summary of the experimental tests data.

#### 4. RESULTS

Ashcroft et al. (2002) point out that for adhesive bonded joints a more complex analysis (like Finite Elements for example) should be necessary to a correct representation for stresses in an averaged value for the S-N (stress-life) approach that is usual for homogeneous materials. They point that in a bonded lap joint *“the shear stress is not uniform, there is no direct relationship between the average and maximum shear stresses and it is widely accepted that initial failure is attributable to the peel stresses rather than the shear stress”*. Also they point that the maximum peel stress could be used instead; however it should be calculated by means a numerical procedure with a careful treatment of the mesh *“to avoid a mesh-dependent maximum stress”*. So for this work the  $P$ - $N$  (load-life) or  $\Delta P$  load amplitude against  $N$  representation was chosen, following their suggestion. Figure 3 shows the experimental data obtained for Load ( $P_{max}$ ) against Number of cycles ( $N$ ) for maximum tensile loading values.

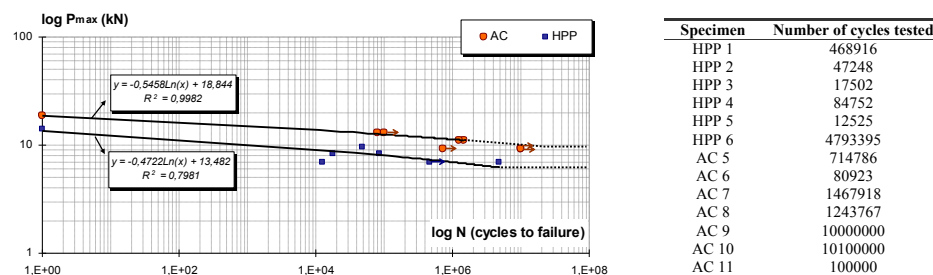


Fig. 3. P-N curve obtained for the tested specimens.

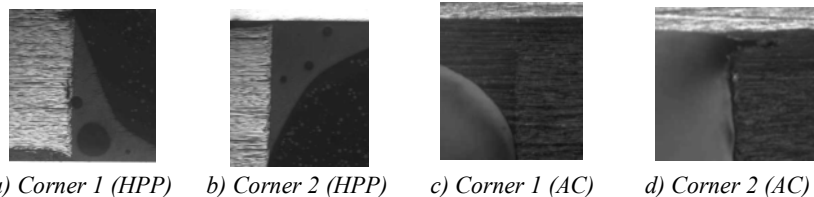
To depict this graphs the static case was considered as an averaged point corresponding to one cycle of load. The first HPP specimen tested (HPP 1) was not led until the complete failure aiming to verify some indication about damage or crack initiation in the overlap. In the graph in Figure 3, the arrows represent the specimens in which no failure occurred, i.e. infinite life. In this work, the fatigue threshold was considered as the maximum load under which the final failure (detectable) is not produced for at least  $10^6$  cycles. Fatigue threshold was found to be 6 kN and 10 kN approximately for HPP and AC specimens, respectively. It corresponds to 43% and 53% of the ultimate static load for HPP and AC specimens, respectively.

Despite of the few data available, it can be observed from this Figure that experimental tests show a trend (depicted in a black continuous and dashed line) presented in



logarithmic scale. However, the ASTM D 3166-79 recommends 25 specimens as the minimum number for a better statistical correlation for the P-N curve in adhesive joint characterization. Nevertheless, this work was limited by the availability of the materials, and it was not possible to manufacture more specimens, taking into account that for comparison purposes the materials used need to keep similarity as well as possible. For adhesive and CFRP mainly, there was no more material from the same stack, the CFRP is not manufactured anymore and the adhesive was exceeding its service life for use.

The closed corner was chosen for checking failure in microscope, due to the fact this is a singular point, in which the failure is expected to trigger (Barroso, 2007). Two corners are presented for each specimen using 50X magnification (Figures 4 a, b) for HPP, and 35X (Figures 4 c, d) for AC, where for HPP one can identify the presence of pores or bubbles. In the AC 11 specimen (infinite life) no failure was observed (Figures 4 c, d); neither bubbles nor voids were found in the adhesive for any AC specimens. In Figure 4 d), the spew fillet does not exist, and more than this, inclusive the presence of a little entering wedge was observed. This wedge or gap is a result of the applied pressure during the manufacturing in conjunction of the fewer amount of remain adhesive, which did not allow the complete spew fillet formation.



**Fig. 4. Corners of HPP 1 specimen (a, b) and AC 11 (c, d) at 50X and 35X.**

In addition, for the overlap region, and for all cases where the rupture occurred, the failure was predominantly associated to cohesive debonding, for both AC as well as HPP specimens.

## 5. CONCLUSIONS

A particular adhesive DLJ was studied under static and fatigue load, aiming a quantitative comparative study of two manufacturing processes: AC and HPP. The experiments have revealed pores presence in the closed corner when manufactured by HPP, which can compromise the stress state of the joint and thus any prediction of failure. The use of controlled vacuum and pressure in AC prevent void or pores formation, what probably can be associated to the highest quality of the manufacturing. In the literature there was not enough quantitative information with respect to how much the use of one of these techniques could reduce/improve the strength of a DLJ. In addition, the standards used in this work do not mention anything about the manufacturing process. The ASTM D3166-79 suggests informing about the cure conditions (pressure, time, temperature) in the final report, ASTM D 3528-96 and UNE-EN ISO 9664 suggest checking the manufacturer recommendation, which adverts about the cure conditions without any mention about which technique is more appropriate. The specifications ASTM D 3166-79 and UNE-EN ISO 9664 recommend considering a minimum of 25 and 12 specimens respectively for fatigue threshold determination. In static, according to ASTM D 3528-96, a total of 5 specimens should be tested for a

correct average value. The authors are aware of this fact, however there was not enough material (which would allow us to compare the both procedures, i.e. AC against HPP) available for preparation of more samples.

The specimens were tested under static and fatigue load (in both cases as double lap shear test by tensile loading). The static test revealed that the AC tested specimens are approximately 25% more strength than the HPP tested specimens. For fatigue life, the HPP threshold limit is 40% (4kN) inferior than the AC one, when both processes are compared among themselves.

The experiments showed predominant cohesive debonding in every joint tested and through the microscopy it was verified that, for one face of the AC joints, an entering gap took place during the manufacturing process, but surprisingly it apparently does not imply any significant reduction of the strength of this AC joint, as the strength and fatigue life were superior against the HPP ones. It is well known that the presence of the spew fillet is beneficial to the corner, so from this experience the authors recommend for future works, cutting the adhesive few millimetres more in excess to guarantee the fillet formation.

The P-N curves together with the observation in optical microscope indicate the brittle nature of the adhesive, as some specimens were observed in a stage very close to the point in which the failure was expected to initiate, however, no indication of failure was detected. This is in agreement with the experiments in Barroso's work in which the HPP specimens were tested under partial static load, suggesting that brittle failure occurs, and thus reinforcing this position.

#### ACKNOWLEDGEMENTS

This work was supported by CAPES Brazilian Ministry of Education and also by the Junta de Andalucía and Fondo Social Europeo through the Projects of Excellence P08-TEP-04071 and P08-TEP-04051.

#### REFERENCES

- ASHCROFT, I. A.; CROCOMBE, A. D. (2008). Modelling Fatigue in Adhesively Bonded Joints. *Modeling of Adhesively Bonded Joints*, ed. L. M. Silva & A. Öchsner, Springer.
- ASHCROFT, I. A.; SHAW, S. J. (2002). *Int. J. Adhesion & Adhesives*, 22, 151 – 167.
- BARROSO, A. (2007). Caracterización de estados singulares de tensión en esquinas multimateriales. Aplicación a uniones adhesivas con materiales compuestos. *PhD thesis, Universidad de Sevilla, España*.
- DA SILVA, L. F. M.; ADAMS, R. D.; GIBBS, M. (2004). *Int. J. Adhesion & Adhesives*, 24, 69-83.
- ERPOLAT, S.; ASHCROFT, I. A.; CROCOMBE, A. D.; ABDEL-WAHAB, M. M. (2004). *Int. J. Fatigue*, 26, pp. 1189 – 1196.
- KINLOCH, A. J.; OSIYEMI, S. O. (1993). *J. Adhesion*, 43, 79 – 90.
- PATE, K. D. (2002). *Adhesion science and engineering 2, Chap. 25*, 1129-1192.
- PIRONDI, A.; MORONI, F. (2009). *Int. J. Adhesion & Adhesives*, 29, 796 – 805.
- QUARESIMIN, M.; RICOTTA, M. (2006). *Int. J. Fatigue*, 28, 1166 – 1176.
- SAUER, J. A.; RICHARDSON, G. C. (1980). *Int. J. of Fracture*, vol. 16, 6, 499 – 532.
- SCHÖN, J.; STARIKOV, R. (2003). Fatigue of joints in composite structures. *Fatigue in composites*, ed. Bryan Harris, CRC Press.

## **Prediction of resin flow advance using viscosity models including fibre bed effect in Liquid Composite Moulding.**

**M. Gascons, N. Blanco**

AMADE, Dept. of Mechanical Engineering and Industrial Construction, University of Girona, Girona, Spain.

**K. Mathys**

School of Engineering and Design, Brunel University, Uxbridge, UK

### **ABSTRACT**

The assumption of a non-linear resin viscosity expression for the simulation of isothermal thermoset infusion processes is a common practice nowadays for manufacturing composites. Nevertheless, it has been proven to lead to imprecisions in the prediction of flow front advance in sizeable parts or slow infusions.

To date, most proposed models are based in the analysis of neat resin standalone. Instead, the present work proposes to conduct a lineal infusion process with a representative layup of the part. From this test, an expression for the resin viscosity that can take into account the effect of the fibre bed can be extracted.

The results obtained with the proposed approach show differences with predictions obtained using neat resin based expression. Improved flow front advance predictions are achieved, especially in the crucial end stage period, where resin initiates its polymerization inside the fibre bed.

### **1. INTRODUCTION**

Gel time is defined as the time interval required for a colloidal solution to become a solid or a semi-solid gel. It is a common practice in Liquid Composites Molding (LCM) processes to consider the infusion period smaller than the gel time. Under this condition, polymerization effects during infusion can be neglected and the assumption of a constant value for viscosity is valid (Advani et al., 2003). However, this premise cannot always be accomplished due to restrictions of the part geometry or chemical constraints of the materials involved.

Academic research codes (Simacek et al., 2004) as well as commercial software packages (PAM-RTM, ESI-Group, France) are available nowadays to describe resin infusion processes. For advanced simulations, one can use time dependent viscosity models, which are based on standalone characterizations of resin cure kinetics. Nevertheless, such time dependent models do not seem to provide an accurate prediction of the flow front progression in real production set-ups, especially for

sizeable parts. The hypothesis of this investigation is that the inaccuracy may be attributed to the fact that resin properties (i.e. viscosity) are obtained in the absence of fiber.

## 2. METHODOLOGY

The proposed analytical model describes the general evolution of flow through a specific fiber bed under feasible boundary conditions. For its application, the assumption of a one-dimensional flow is used. This simplification neglects the through-the-thickness flow due to the slimness of the mold cavity and the dimensions of the inlet gates. In-plane flow is driven into the mold cavity through a channel-type gate under constant pressure, which ensures a homogeneous flow advance and eliminates transversal flow. According to the previously stated premises, one can use Darcy's law as described in the following Equation (1).

$$q(t) = \phi \frac{dx}{dt} = \frac{K}{\mu} \frac{dP}{dx} = \frac{K}{\mu} \frac{\Delta P}{x(t) - x(0)} \quad (1)$$

Equation 1 relates the instantaneous Darcy velocity  $q(t)$  to seepage velocity  $(dx/dt)$  through porosity  $\phi$ , which is an indirect measurement of the fiber volume ratio  $V_f$  ( $\phi = 1 - V_f$ ). It is also related to the fabric permeability  $K$ , resin viscosity  $\mu$ , injection driving pressure difference  $\Delta P$  and the flow front position at the considered time  $x(t)$ . Integrating  $x$  with time; one obtains the following Equation 2, which describes the flow front progression as a function of the material properties (resin viscosity, preform permeability and porosity) and particular process parameters (inlet pressure)

$$x = \sqrt{2 \frac{K \Delta P}{\phi \mu} t} \quad (2)$$

The proposed methodology starts with the analysis of an ideal infusion process. One must define a period of time where the effect of the initial resin crosslinking and fabric sizing can be considered negligible. As a reference, a quarter of the gel time of the resin employed can be used. This time selection and the application of an isothermal model are consistent with the fact that inaccuracy is always observed in final stages of the infusion. For this ideal infusion, one must assume constant values for all the system-involved parameters ( $\phi$ ,  $\Delta P$ ,  $K$  and  $\mu$ ).

Permeability can be determined experimentally or using analytical or numerical techniques (Heardman et al., 2004). However, its dependence on parameters such as material structure, layup sequence, or fiber coating, causes a considerable dispersion when evaluating this parameter through analytical or numerical methods. As an alternative to these methods, an empirical adjustment is proposed in this work: the determination of the permeability value  $K$  through the one-dimensional description of Darcy's law (Equation 1). Once permeability is determined, viscosity is the only unknown parameter of the system, which determination is treated in the following steps of the methodology.

### 2.1.2. Non-linear (time dependent) viscosity models

A next sequential step in the methodology is the adoption of a non-linear description of the viscosity evolution of the resin. Most of the expressions used to reproduce the time-viscosity curves are based in power laws (Fontana, 1998), each one with different levels of development and based on the evolution of different parameters. For our approach, the use of an exponential law is therefore suggested. The proposed expression is stated in Equation 3, where  $\mu_0$  is the viscosity at the initial stage of the injection process for the considered temperature and  $b$  is the constant to be fitted.

$$\mu(t) = \mu_0 \cdot e^{bt} \quad (3)$$

Substitution of Equation 3 in Equation 2, and integrating  $x$  over time, results in Equation 4, which represents the evolution of the flow front position through the mold cavity.

$$x = \sqrt{2 \frac{K\Delta P}{\phi} \left( -\frac{1}{\mu_0 b} (e^{-bt} - 1) \right)} \quad (4)$$

One can now describe the progression of the flow front as a function of the parameters stated in Equation 4 and the viscosity time constant  $b$ .

The present work aims to use two different paths to determine this value. The first one is based in a neat resin characterization outside the mold without the presence of fibers. The initial viscosity  $\mu_0$ , and the fitting parameter  $b$  can be extracted from supplier datasheets (Hexcel Composites, 2009), using the isothermal viscosity evolution curves.

The second proposed strategy consists in the determination of this parameter through an experimental fitting based in a time/flow front advance chart extracted from an experimental trial representative of the real setup. Using this last approach, one obtains a value for  $b$  that takes into account the real situation in the mold cavity due to the presence of a fiber bed and the coating present in the fibers (sizing).

## 3 EXPERIMENTAL TASKS

A standalone characterization of a monocomponent, epoxy based, resin and a controlled infusion of this resin in a non-crimp carbon fabric fiber bed were conducted. Both tasks were needed in order to determinate the  $b$  parameter for the proposed models, to account for the time dependency of the viscosity.

Resin characterization tests were performed by the resin supplier of the Hexflow RTM 6, monocomponent, aerospace qualified resin used to obtain a viscosity chart under isothermal curing conditions. Although in this case new test were made on purpose, the chart is commonly available in material datasheets.

Series of long, flat plate samples (2060 mm. long, 590 mm. width,  $2.9 \pm 0.1$  mm. thick) were performed using an isothermal, one-dimensional flow injection using an RTM setup, with the aim to evaluate the viscosity evolution through filling time. An aluminum mold was used with an electric heating device in order to control temperature of the process. The reinforcement used in the trials consisted of 8 layers (0-90,  $\pm 45$ ,  $\pm 45$ , 0-90)<sub>s</sub> of multi-axial carbon fabric (Hexcel G0926, 5 harness., 6k,  $370 \text{ g/m}^2$  (Hexcel Composites, 2009)). The same RTM6 mono-component epoxy based resin used before was used to consolidate the fibers.

Resin was injected via a linear gate in the short left side of the panel. A vent line was used in the short right side of the panel to vacuum the mold. Vacuum level prior to injection was approximately 0.4 kPa and injection pressure was set to 552 kPa. The acquisition system used in the tests recorded pressure throughout the filling stage, and resin transferred into the mold was registered using a scale. Other data was acquired for later evaluation while the injection trials were conducted, such as flow front location. To track its position, pressure sensors were embedded in the rigid tool of the mold. Tool temperature was held constant at  $120^\circ\text{C}$  during injection at both sides of the mold cavity. Due to the slimness of the plate, the temperature gradient along the thickness is considered negligible, and therefore the entire system can be considered as isothermal.

The contact of the resin with the mold at the entrance point causes a slight variation of temperature of the resin at the first instants of the infusion. After a short transient period, the assumption that the resin instantly takes an average temperature between pot and tooling temperature was used. This is a simplification of the real process physics, but it is consistent with the consideration of a defined start point. In Figure 1, the evolution of the flow front during the process can be observed. The injection trial reached a final flow front position of 1.98 m after 10020 seconds (167 minutes). Information on fiber volume was additionally extracted from the test through discrete thickness measurements. From these thickness measurements the fiber volume was obtained resulting in a final average value of 58.14% through the entire mold cavity.

#### 4. RESULTS

To set the initial point of the proposed methodology, one must assume constant values for all the involved parameters of the system ( $\phi$ ,  $\Delta P$ ,  $K$  and  $\mu$ ). The acquisition system used in the experimental rig tracked all the enumerated parameters, with the exception of the fabric permeability and the viscosity.

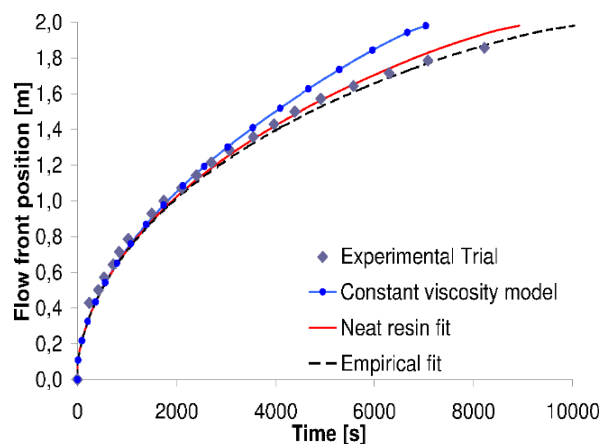
To obtain the permeability, a fitting based on the conducted experimental task is proposed. The method consists of an evaluation of the first period of the filling stage. For that period, the effect of the resin crosslinking and fabric sizing should be negligible. Substituting all known values into Equation (4), one obtains a permeability value of  $1.31 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2$  for this period of time. This value is consistent with consulted materials of the same fabric architecture and similar layup (Endruweit et al., 2009, Wong et al. 2006). As permeability is inherent to fabric, which remains constant through all the infusion, this value is kept for the entire filling time.

The only parameter that still remains unset is viscosity. At this point, the three previously mentioned approaches can be considered: time-independent or constant viscosity, time dependent viscosity based on neat resin characterisation and time-dependent viscosity based on the proposed empirical fit. In the first case, the value of the resin viscosity is considered constant during the entire process and is set equal to 0.057 Pa·s, as derived from the material datasheet. In the second case, a time-dependent expression, Equation 3, is adjusted with the same experimental resin characterisation data. In the third approach, the results of the reported experimental trial are used to determine the parameters of the time-dependent expression for resin viscosity based on the proposed experimental fit. The objective parameter  $b$  is estimated by matching the flow front position for all the control time intervals using optimization and sensibility analysis techniques (Henz et al., 2002). Table 1 summarizes the used parameters.

	Neat resin values	Empirical fit parameters
$\mu_0$ [mPa·s]	57.4	57.0
$b$ [-]	$0.6 \cdot 10^{-4}$	$8.2 \cdot 10^{-5}$
$R^2$ [-]	0.985	0.985

**Table 1. Adjusted parameters and precision of the time-dependent viscosity expression based on neat resin characterization and empirical fitting.**

Figure 1 summarizes the evolution of the flow front advance versus time observed during the experimental trial plus the predictions obtained with the numerical simulations of the three different models for the resin viscosity. One can observe in this figure that the consideration of a constant viscosity value leads to inaccurate predictions of the flow front progression after the first half of the infusion time. Although in a first stage the prediction capability of the numerical technique combined with the constant viscosity approach is precise, as the infusion advances the resin ends its 'gel time' and the viscosity starts increasing its value. This is the point where the flow front prediction starts to deviate from the experimental trend, showing a clear slow-down as time advances not reproduced in the numerical results.



**Fig. 1. Experimental flow front position vs. time and numerical predictions obtained with the three different viscosity models.**

In Figure 1 it can be also seen that a clear improvement is achieved in the predictions when the time-dependent viscosity model based on neat resin characterization is used instead of the constant viscosity approach. However, the improvement still does not match the experimental trend at the end of the mold filling period. At this point, the numerical predictions obtained with the time dependent model fitted empirically reach the end of the filling stage with better accuracy than the other two. This is attributed to the capacity of this model to reproduce the effect of the preform sizing and fiber bed, which are not taken into account in neat resin characterizations.

## 5. CONCLUSIONS

The presented strategy validates a new suggested non-linear time-step based model for the viscosity behavior in isothermal injection processes. Added to the advantage of an easy implementation and low computational cost, the proposed method is able to track the effects of the fiber bed and its chemical coatings and sizing on the rheokinetics of the resin, which cannot be tracked by the traditional neat resin characterization process.

## ACKNOWLEDGEMENTS

The authors would like to acknowledge the ELRIPS consortium (Efficient Life Cycle Management of Resin Infused Flight Critical Composite Primary Structure). The authors also want to acknowledge the Spanish government through the research project MAT2009-07918.

## REFERENCES

- S. ADVANI, E. MURAT, *Process Modeling in Composites Manufacturing*, Marcel Dekker Inc., Taylor and Francis, UK, (2003).
- A. ENDRUWEIT, K. S. MATTHYS, J. PEIRO, A. C. LONG, Effect of differential compression on in-plane permeability tensor of heterogeneous multilayer carbon fiber preforms, *Plastics, Rubber and Composites* 38 (1) (2009) 1–9.
- Q. FONTANA, Viscosity: thermal history treatment in resin transfer molding process modeling, *Comp Part A-Appl S* 29 (1-2) (1998) 153–158.
- E. HEARDMAN, C. LEKAKOU, M. BADER, Flow monitoring and permeability measurement under constant and transient flow conditions, *Compos Sci Technol* 64 (9) (2004) 1239–1249.
- B. J. HENZ, K. TAMMA, R. KANAPADY, N. NGO, P. CHUNG, *Process Modeling of Composites by Resin Transfer Molding: Sensitivity Analysis for Isothermal Considerations* ARL-TR-2686, Army Research Laboratory (ARL), University of Minnesota, MN, USA, 2002.
- HEXCEL COMPOSITES, HexFlow RTM6 Datasheet, Publication ITA 065e, Stanford, CO, USA, (2009).
- HEXCEL COMPOSITES, G0926 Carbon Fabric Datasheet, Stamford, CO, USA, (2009).
- P. SIMACEK, S. ADVANI, Desirable features in mold filling simulations for liquid composite molding processes, *Polymer Composite* 25 (4) (2004) 355–367.
- C. WONG, A. LONG, M. SHERBURN, F. ROBITAILLE, P. HARRISON, C. RUDD, Comparisons of novel and efficient approaches for permeability prediction based on the fabric architecture, *Comp Part A-Appl S* 37 (6) (2006) 847–857.



## **Comportamiento a desgaste de recubrimientos Al/SiCp generados mediante proyección térmica de alta velocidad (HVOF) sobre aleación magnesio-zinc (ZE41A)**

**A.J. López, B. Torres, P. Rodrigo, M. Campo, C. Taltavull, J. Rams**

Dept. de Ciencia e Ingeniería de Materiales, ESCET, Universidad Rey Juan Carlos.  
C/ Tulipán s/n, Móstoles 28933 Madrid (Spain).

### **RESUMEN**

Mediante la técnica de proyección térmica de alta velocidad (HVOF) se han realizado recubrimientos de aluminio y de matriz de aluminio reforzado con distintos porcentajes de partículas de SiC (Al/SiCp) sobre sustratos de aleación de Mg-Zn (ZE41A) con el objetivo aumentar la baja resistencia al desgaste de dichos sustratos. La optimización del proceso de proyección se realizó teniendo en cuenta la influencia de diversos parámetros relacionados tanto con la naturaleza del recubrimiento (porcentaje de partida del refuerzo) como de la propia técnica de proyección por HVOF (distancia de proyección). Tras la optimización de las condiciones de deposición, se obtuvieron recubrimientos Al/SiCp con un bajo porcentaje de porosidad, espesores aproximados de 120  $\mu\text{m}$ , con una incorporación de partículas de refuerzo de entorno al 10 % y elevada adherencia al sustrato. Tras el análisis de los resultados se comprobó la eficacia de estos recubrimientos, obteniéndose disminuciones de hasta dos órdenes de magnitud en el volumen de material desgastado.

### **1. INTRODUCCIÓN**

Las aleaciones de magnesio se encuentran actualmente en pleno desarrollo, especialmente en el sector del transporte, debido a su baja densidad y elevadas propiedades mecánicas específicas. Sin embargo, su rango de aplicación se encuentra limitado por su baja resistencia al desgaste y a la corrosión.

La generación de recubrimientos es una de las técnicas de protección más utilizadas. En concreto, los recubrimientos de material compuesto de matriz de aluminio reforzado con partículas de carburo de silicio (Al/SiCp) presentan excelentes resistencias a desgaste, así como a corrosión, sin prácticamente modificar la densidad del sustrato base (Rodrigo et al, 2009). La incorporación de las partículas de SiC a la matriz metálica de aluminio aumenta la resistencia mecánica y a desgaste de dicha matriz, así como disminuye su coeficiente de expansión térmica sin deteriorar su conductividad térmica (Yandouzi et al, 2009). De entre los procesos de fabricación empleados para generar este tipo de recubrimientos compuestos, la proyección térmica de alta velocidad (HVOF) permite proyectar partículas a velocidades superiores a los 600 m/s y fabricar recubrimientos con baja porosidad (inferior al 2%), eliminando la necesidad de realizar tratamientos de compactación posteriores. El principal inconveniente de esta técnica es la baja incorporación de partículas de refuerzo al recubrimiento (Podlesak et al., 2000).

## 2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

La aleación magnesio-zinc denominada ZE41A (Magnesium Elektron Company) posee una composición química (% en peso) de: 4,09 Zn; 1,68 tierras raras (Pr+Nd+La+Ce); 0,68 Zr; 0,6 O; 0,03 Mn; y el resto Mg. El material se suministra en forma de barra extruïda de 60 mm diámetro con un tratamiento térmico de envejecimiento T5, de la que se cortaron discos de 3 mm de espesor para posteriormente recubrirlos.

Se realizó un proceso de granallado con corindón para generar una rugosidad superficial que facilite el anclaje mecánico del recubrimiento. Tras el granallado la rugosidad media era de  $10.3 \pm 0.8 \mu\text{m}$ . Finalmente, el material se lavó con acetona en ultrasonidos. El polvo de proyección empleado para formar la matriz era polvo de aluminio-silicio (52C-NS de Sultzer Metco) con un porcentaje en peso de silicio del 11 % y un tamaño medio de partícula de  $80.6 \pm 13 \mu\text{m}$ . A este polvo se le añadieron partículas de SiC (Navarro S.A.) con un tamaño medio de  $26 \mu\text{m}$  para obtener un polvo de proyección de material compuesto y se mezclaron en seco en un molino de bolas de alúmina durante 30 minutos. Se fabricaron mezclas del 30 % y 50 % en peso de partículas de SiC.

Los distintos recubrimientos se realizaron mediante un equipo de proyección térmica de alta velocidad (HVOF) de Sulzer Metco (modelo Unicoat DJ2600), empleando oxígeno como gas comburente e hidrógeno como gas combustible. Las variables del proceso de proyección estudiadas en el presente trabajo son el porcentaje en peso de SiCp añadido al polvo de proyección (0 %, 30 % y 50 %) y la distancia de proyección (350 mm ó 450 mm). El resto de parámetros empleados fueron previamente optimizados: 9 capas depositadas, 200 mm/s de velocidad de la pistola e interlineado de 15 mm, además del caudal de gases. Los recubrimientos fabricados se recogen en la tabla 1.

Muestra	% SiCp	Distancia de proyección (mm)
Al-350	-	350
Al-450	-	450
Al-SiC30-350	30	350
Al-SiC30-450	30	450
Al-SiC50-350	50	350
Al-SiC50-450	50	450

**Tabla 1. Condiciones de proyección de los distintos recubrimientos fabricados.**

Mediante microscopia óptica (Leica DMR) y un software de tratamiento de imágenes (Image Pro Plus) se determinó el espesor de los recubrimientos, el porcentaje de porosidad y el grado de incorporación real de SiCp al recubrimiento.

Se realizaron ensayos de desgaste sin lubricación y a temperatura ambiente empleando la configuración *pin-on-disk* (Wazau). Como contracuerpo (disco) se empleó acero F114 y se desbastó con papeles de SiC hasta grado 1200. Los pines se fabricaron cortando un disco de 60 mm de diámetro que había sido proyectado en su totalidad. Los parámetros empleados en los ensayos de desgaste fueron: carga normal de 5 N, velocidad de deslizamiento de 0,5 m/s, radio de huella 26 mm y un recorrido total por muestra de 250 m. Las muestras, previa limpieza con acetona en baño de ultrasonidos, se pesaron antes y después de los ensayos de desgaste con balanza de precisión de  $10^{-5}$  g (Mettler Toledo) para determinar la masa perdida en el proceso.

Mediante microscopia electrónica de barrido (SEM; Hitachi S-3400N) se ha estudiado la morfología de los recubrimientos, de las intercaras recubrimiento/sustrato y la posible generación de carburo de aluminio en la intercara matriz de aluminio/SiCp. Además, se ha empleado para la caracterización de las pistas de desgaste y de las partículas de desgaste generadas (*debris*).

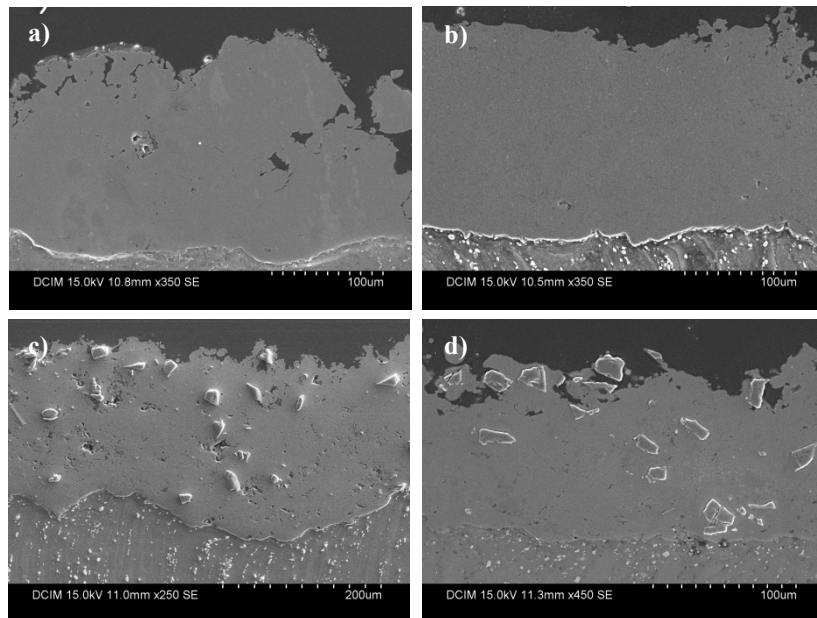
Se realizaron ensayos de microdureza (Buehler Micromet 2103) siguiendo la norma UNE-EN ISO 6507-1 para determinar la dureza del recubrimiento empleando 10 gf y del sustrato antes y después de la proyección con cargas de 50 gf. Los valores de dureza aportados en el presente trabajo son los valores medios tras la realización de 10 ensayos. Finalmente, se evaluó la adherencia de los recubrimientos mediante ensayos de resistencia al despegue bajo norma ASTM-D 4541-02 método E (Politest AT-Pull-off adhesion tester).

### 3. RESULTADOS

#### 3.1. Características de los recubrimientos proyectados

En la figura 1 se presentan micrografías SEM de cortes transversales de algunos de los recubrimientos generados p proyección térmica de alta velocidad (HVOF). En todas ellas se aprecia la intercara recubrimiento/sustrato es resistente, no se produce reacción entre ambos sistemas, y no se aprecia la formación de carburos de aluminio en la intercara Al/SiCp de los recubrimientos de material compuesto. Este último dato confirma que las condiciones de proyección empleadas, tanto en cuanto a temperatura de llama como a tiempo de contacto entre los gases y el polvo proyectado, son adecuadas para los recubrimientos compuestos Al/SiCp.

La dureza media del sustrato en estado de recepción ( $HV_{0.05}$ :  $81.7 \pm 1.2$ ) no se ha visto modificada durante el proceso de proyección por HVOF empleado (tabla 1).



**Fig. 1. Micrografías SEM de cortes transversales de recubrimientos fabricados por HVOF: (a) Al-350; (b) Al-450; (c) Al-SiC30-350; (d) Al-SiC50-350.**

Todos los recubrimientos fabricados presentan espesores comprendidos entre 116  $\mu\text{m}$  y 204  $\mu\text{m}$  (en la tabla 2 se recogen las principales características de los recubrimientos). Los bajos niveles de porosidad de los recubrimientos, a excepción del Al-350, y los altos valores de adherencia son típicos de la proyección por alta velocidad. Las condiciones óptimas de proyección en el caso de los recubrimientos de aluminio se establecen al emplear una distancia de proyección de 450 mm, como indica el bajo nivel de porosidad obtenido. En el caso de los recubrimientos de material compuesto Al/SiCp, existe una clara disminución entre la fracción volumétrica de partículas de refuerzo del polvo de proyección y las finalmente incorporadas de manera efectiva al recubrimiento, fenómeno ya estudiado previamente por otros autores (Gui et al., 2008). En nuestro estudio, la incorporación máxima de partículas, 10 % en volumen aproximadamente, se logra partiendo de una fracción en peso del 50 % en el polvo de proyección. Aunque no es un porcentaje excesivamente elevado, este valor es suficiente en muchos casos para aumentar la resistencia al desgaste de estos materiales.

En el caso de los recubrimientos Al-SiC30, a baja distancia de proyección (350 mm) se consigue un grado de refuerzo del recubrimiento 2,5 veces superior al obtenido a una distancia de proyección mayor (450 mm). Sin embargo, en los recubrimientos Al-SiC50, disminuir la distancia de proyección no supone aumentar ni la fracción de partículas de refuerzo incorporadas, ni el resto de las características obtenidas.

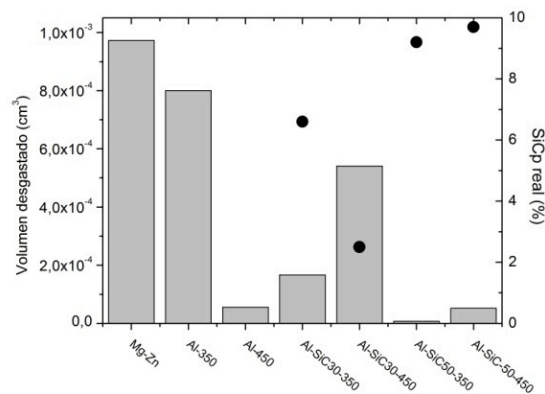
Muestra	Espesor ( $\mu\text{m}$ )	Volumen (%) SiCp real incorporado	Porosidad (%)	HV <sub>0.01</sub>	Adherencia (MPa)
Al-350	200.4 $\pm$ 14.6	-	5.2 $\pm$ 0.9	75 $\pm$ 14	16.6
Al-450	185.8 $\pm$ 15.2	-	2.4 $\pm$ 0.7	102 $\pm$ 31	18.2
Al-SiC30-350	204.0 $\pm$ 18	6.6 $\pm$ 1.2	2.4 $\pm$ 0.5	134 $\pm$ 24	30.9
Al-SiC30-450	159.5 $\pm$ 22.1	2.6 $\pm$ 2.3	3.4 $\pm$ 1.5	89 $\pm$ 12	29.0
Al-SiC50-350	124.9 $\pm$ 11.0	9.2 $\pm$ 4.1	2.12 $\pm$ 0.6	101 $\pm$ 20	25.5
Al-SiC50-450	116.1 $\pm$ 9.0	9.7 $\pm$ 1.0	2.0 $\pm$ 1.6	101 $\pm$ 16	17.8

**Tabla 2. Características principales de los distintos recubrimientos fabricados.**

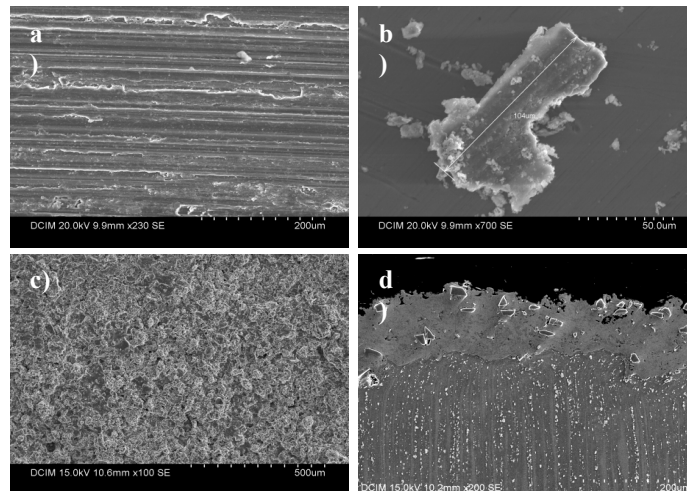
### 3.2. Comportamiento a desgaste

En la figura 2 se presentan los resultados de los ensayos de desgaste (*pin-on-disk*) en función del volumen de material desgastado, calculado a partir de la masa perdida y de la densidad del material, y de la fracción volumétrica real de refuerzo incorporada en los recubrimientos Al/SiCp. Los resultados muestran que el material con un peor comportamiento a desgaste es el sustrato ZE41A en estado de recepción, con un volumen desgastado de  $9,7 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3$ . De entre los recubrimientos, el que peor se comporta es el Al-350 ( $8 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3$ ), debido presumiblemente a su alta porosidad (tabla 2), mientras que el Al-450 mm proporciona una la disminución de más del 90 % del volumen de material desgastado respecto al otro recubrimiento sin reforzar, el Al-350.

El comportamiento a desgaste de los recubrimientos reforzados con partículas de SiCp está fuertemente condicionado por el porcentaje de incorporación de partículas de refuerzo. Por ello se observa que, en los recubrimientos con un 30 % de SiCp, la menor cantidad de partículas en el recubrimiento proyectado a 450 mm (2,6 % SiCp) respecto al proyectado a 350 mm (6,6% SiCp) es la causa de que sufra una pérdida volumétrica por desgaste de  $5,4 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3$ , que es 3,2 veces superior a la del proyectado a 350 mm. Los recubrimientos más resistentes son los que cuentan con un 50% de SiCp. En ambos casos, el grado de refuerzo se sitúa en valores cercanos al 10 %, siendo de nuevo el recubrimiento proyectado a 350 mm el que presenta menor volumen de material desgastado ( $7,4 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3$ ). Este volumen supone una disminución de 2 órdenes de magnitud respecto al volumen desgastado en el recubrimiento sin reforzar y al sustrato a proteger.



**Fig. 2.** Volumen de material desgastado (barras) y fracción volumétrica de refuerzo (círculos) incorporado a los recubrimientos Al/SiC.



**Fig 3.** Micrografías SEM de: sustrato ZE41A (a) vista superficial de la pista de desgaste y (b) polvo de desgaste; Al-SiC50-350 (c) vista superficial y (c) corte transversal de la pista de desgaste.

### 3.3. Caracterización del proceso de desgaste

Mediante SEM se ha determinado que el sustrato de Mg-Zn sufre un mecanismo de desgaste predominantemente por delaminación (figura 3a) con arrancamiento de grandes zonas de material (figura 3b) y acompañado de desgaste abrasivo. En los recubrimientos de aluminio sin reforzar, los mecanismos de desgaste son idénticos a los encontrados en el sustrato de magnesio, aunque en el caso del recubrimiento Al-450 se aprecia una clara disminución del desgaste por delaminación. La incorporación del recubrimiento Al-SiC50-350 conlleva la práctica eliminación del proceso de desgaste. La pista de desgaste revela una gran disminución en la severidad del proceso (figura 3c), donde no se aprecia ningún mecanismo de desgaste predominante. El espesor del recubrimiento ( $124 \pm 16 \mu\text{m}$ ) medido en corte transversal tras el proceso de desgaste (figura 3d) coincide con el del recubrimiento sin ensayar (tabla 2), lo cual confirma la anterior observación.

### 3. CONCLUSIONES

Las conclusiones más relevantes de la investigación realizada son:

- 1.- Es interesante la fabricación por proyección térmica de alta velocidad de recubrimientos de Al-11Si y de material compuesto Al-11Si/SiCp como sistemas de protección frente al desgaste sobre la aleación ZE41A (magnesio-zinc).
- 2.- El mayor grado de protección frente al desgaste se obtiene a partir de recubrimientos que cuentan con un refuerzo real del 10 % en volumen de SiCp.
- 3.- En función de los resultados obtenidos a desgaste podemos concluir que la distancia de proyección óptima para los recubrimientos de Al-11Si es de 450 mm, mientras que en el caso de los recubrimientos Al-11Si/SiCp es de 350 mm.
- 4.- El recubrimiento más protector a desgaste es el Al-SiC50-350, que presenta un desgaste inferior en 2 órdenes de magnitud en el volumen de material desgastado al del material base.

### AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer al Ministerio de Ciencia e Innovación (MAT2009-09845-C02-02) y a la Comunidad de Madrid (ESTRUMAT S2009/MAT-1585) por su financiación.

### REFERENCIAS

- RODRIGO, P., CAMPO, M., TORRES, B., ESCALERA, M.D., OTERO, E., RAMS, J. (2009). Microstructure and wear resistance of Al-SiC composites coatings on ZE41 magnesium alloy. *Appl. Surf. Sci.*, 255, pp. 9174-9181.
- YANDOUZI, M., RICHER, P., JODOIN, B., (2009). SiC particulate reinforced Al-12Si alloy composite coatings produced by the pulsed gas dynamic spray process: Microstructure and properties. *Surf. Coat. Technol.*, 203, pp. 3260-3270.
- GUI, MC., KANG, SB., EUH, K. (2008). Thermal expansion behavior of plasma sprayed Al-SiCp composites. *Mater. Sci. Technol.*, 24, pp. 1362-1368.
- PODLESK, H., SCHNICK, T., STEINHÄUSER, S., WIELAGE, B., (2000). Microscopic study of Al-SiC particulate composites processed by laser shocks. *Surf. Coat. Technol.*, 124, pp. 32-38.

## **Infusion process monitoring by direct current (DC) sensing**

**I. Harismendy, J. Gayoso, R. Mezzacasa,**

Plastics and Composites Dept., Transport Unit, Tecnalia, Spain.

**I. Muñoz,**

Process Group, Technological Innovation Direction, ACCIONA Infraestructuras, Spain.

**N. Pantelelis**

School of Mechanical Engineering, National Technical University of Athens, Greece

### **ABSTRACT**

In this study, direct current (DC) sensing-type for infusion process monitoring is investigated. Electrical sensors located in the mould together with the proper software measure resin's resistivity and temperature and are used to monitor both the resin arrival and cure. The electrical resistance is compared to the rheo-kinetically estimated degree of cure and viscosity. Results show that the sensing system is able to provide accurate, in-situ real-time information of material state through the entire process, from the resin arrival to the end of cure.

### **1. INTRODUCTION**

Infusion moulding process is gaining interest in the industry due to its cost effectiveness and the ability to produce complex and large structures. However, it is a relatively complex process from the quality control point of view. The flexible nature of the vacuum bag, together with differences between among raw material batches as well as the variability associated to manual operations or any minor changes in the process parameters (mixture ratio, temperature, vacuum) can lead to different curing behaviour or flow that progresses in a different manner than predicted. For this reason, it is recommended that cure and flow are monitored in order to control the process properly.

There are several approaches to monitor the process, all with their advantages and drawbacks: externally inside (dielectric sensors, pressure, heat flux sensors) or outside the mould (thermography, optical) or internally (intrusive methods) within the part, like embedded optical fibres.

Direct Current (DC) Resistance measurement is also a well-established technique for monitoring Liquid Composite Moulding (LCM) processes, but typically the steady-state (DC) electrical excitation has only been used for a fast location of resin arrival (Luthy et al. 2002; Devillard et al. 2005) or monitoring viscosity changes at the early stages of cure (Kim et al. 2002). In order to monitor the complete cycle a frequency range of sinusoidal voltage or current excitations (AC) has been necessary, so dielectric sensors have been the most popular choice (Pantelelis et al. 2006; Harismendy et al. 2009).

In this work, a new generation of DC-based monitoring system is used for monitoring the infusion process of an epoxy resin (Pantelidis et al. 2010; Pantelidis et al. 2011).. This new system has been developed by Synthesites in the frame of iREMO project ([www.iremo.eu](http://www.iremo.eu)).

Results are compared to those obtained by visual determination (flow) and rheo-kinetic models predictions (viscosity, cure).

Results show that the system is capable of in-situ monitoring the full transformation of the resin, from resin arrival to the end of cure. Also, a good correlation is obtained between the measured resistance and the predicted viscosity and degree of cure, showing that sensor signal can be directly correlated to material state.

## 2. RHEO-KINETICS

In order to perform the rheo-kinetic modelling, DSC and viscosity tests were carried out. For this purpose, both isothermal and dynamic calorimetric tests were performed in a TA QA100 DSC. For viscosity, isothermal oscillatory tests at a frequency of 1 Hz were performed in a parallel plate rheometer, model RheoStress 6000 from Haake.

DSC results were fitted to a single n order kinetic equation model (Scott cure kinetics model, 1991) with the maximum degree of cure ( $\alpha_{max}$ ) as a linear relationship with temperature (1, 2,3).

$$\alpha_{max}=a+bT \quad (1)$$

Where  $a$  and  $b$  are adjustable parameters and  $T$  the process temperature

When  $\alpha < \alpha_{max}$

$$\frac{d\alpha}{dt} = k (1 - \alpha)^n \quad (2)$$

$$k = k_0 e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (3)$$

where  $\alpha$  is the degree of cure,  $t$  the time,  $T$  the process temperature, and  $k_0$ ,  $E_a$ , and  $n$  are adjustable parameters.

When  $\alpha \geq \alpha_{max}$ ;  $\alpha = \alpha_{max}$  and  $\frac{d\alpha}{dt} = 0$

Figure 1 shows the comparison between the experimental results and the model for both isothermal and dynamic conditions.

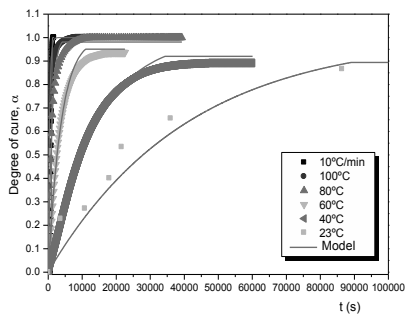
Viscosity ( $\mu$ ) was expressed as a function of degree of cure and temperature (4) with a variation of Castro-Macosko equation, 1984,:

$$\mu = \mu_0 e^{\frac{E}{T}} \frac{1}{(1 - \alpha)^{p_1 + p_2 \alpha}} \quad (4)$$

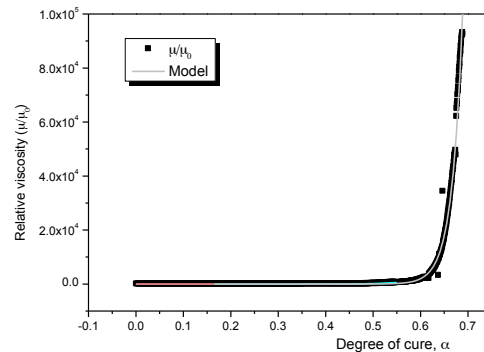


where  $\alpha$  is the degree of cure,  $T$  the process temperature, and  $\mu_0$ ,  $E$ ,  $p1$  and  $p2$  adjustable parameters.

Figure 2 shows the comparison between the experimental viscosity master curve  $\mu/\mu_0$  and the model.



**Fig 1. Experimental degree of cure vs model predictions**



**Fig 2. Experimental viscosity vs model predictions**

### 3. PROCESS MONITORING

Figure 3 shows the experimental setup used for the infusion process monitoring. It consists of a lower steel plate with electrical resistances and integrated temperature and electric sensors distributed along the length of the plate.

Each electric sensor has a PT100, in order to record the temperature in the monitoring location. Also, a pressure sensor is located close to the feeding point to track the pressure evolution. The sensors monitoring units are connected via a wireless router to the datalogging computer.

Figure 4 shows a picture of the mould filling during an infusion trial. The infusion was performed at room temperature and then the temperature was raised to 80°C to perform the postcuring.

Figures 5 shows the records obtained with the four monitoring units used in the trial. As shown in the figures not only resin arrival (drop of resistance) was properly detected but also the evolution of resin's resistance during the full process could be duly measured. The variations of resistance absolute values between sensors are due to the effect of temperature.

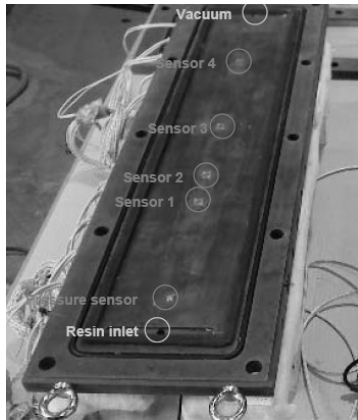


Fig 3. Experimental setup

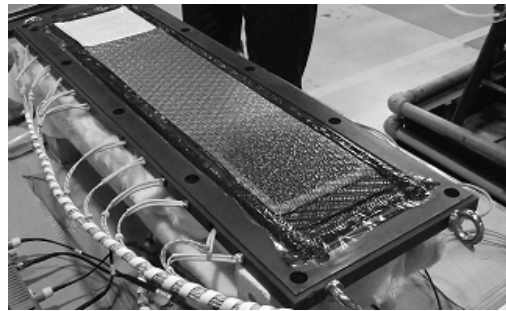


Fig 4. Infusion trial

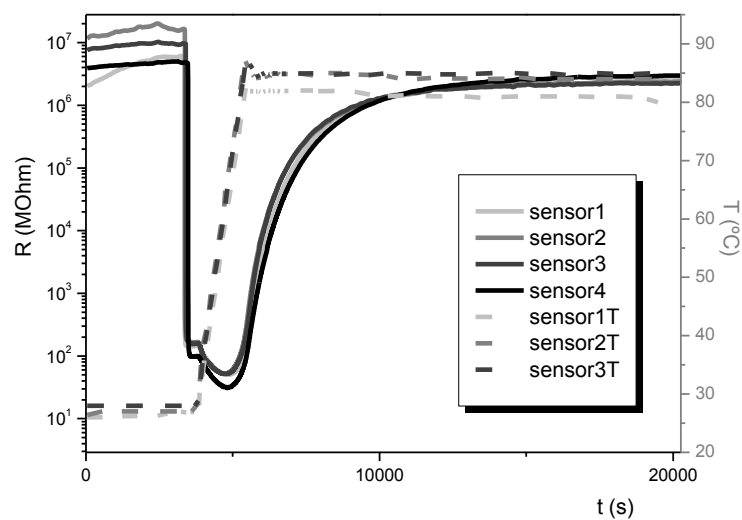


Fig 5. Simultaneous monitoring of the resistance and temperature for the 4 sensors.

#### 4. ELECTRICAL RESISTANCE vs MATERIAL STATE

In order to be able to correlate the sensor signal with the material state (viscosity increase, gelation, cure, vitrification) viscosity and degree of cure were calculated with the rheo-kinetic model using the time/temperature recordings of the sensors.

Figure 6 shows the comparison between the predicted viscosity vs the sensor measured resistance. As seen in this figure, the evolution of viscosity at the early stages of the process can be directly correlated with resistance. Then, there is a point where a sharp increase of viscosity occurs due to curing and the two curves start to diverge. This divergence becomes more obvious at the calculated gelification point at  $\alpha=0.65$ .

The opposite occurs with the calculated degree of cure (Fig. 7). At the beginning of the process, as the electrical resistance is related to ion mobility it is more sensitive to the viscosity variations with the increase of temperature than to the degree of cure evolution. Then, there is a point where ion mobility is reduced and both curves start to converge. In this particular case, it can be concluded that from  $\alpha=0$  to  $\alpha=0.4$  the DC sensor is providing information about the viscosity evolution and from  $\alpha=0.4$  to the end of the reaction the signal can be correlated with the evolution of the degree of cure. When vitrification occurs and reaction stops ( $d\alpha/dt=0$ ), resistance curve flattens and it becomes only a function of temperature.

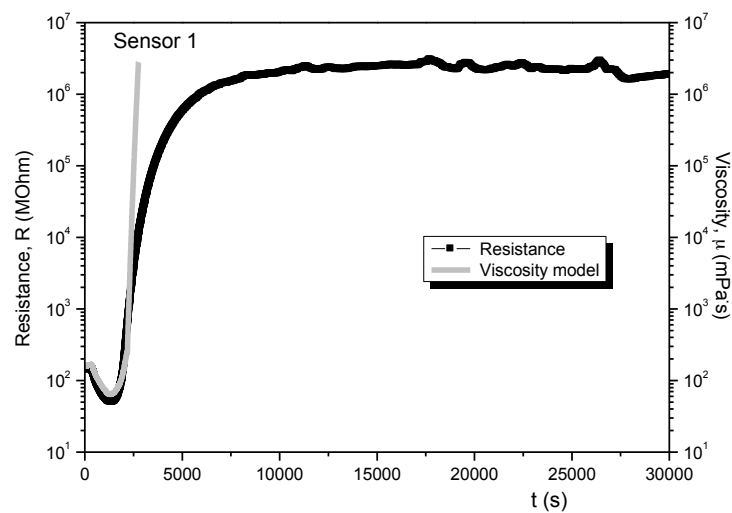


Fig. 6. Measured resistance vs viscosity.

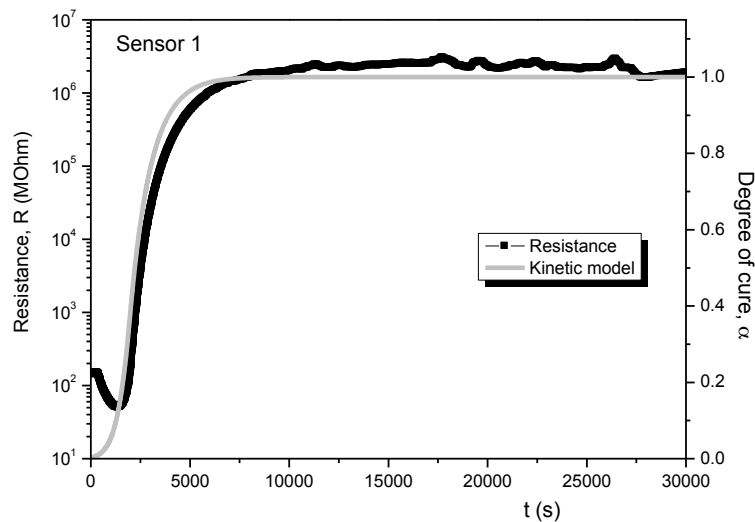


Fig. 7. Measured resistance vs degree of cure.

## 5. CONCLUSIONS

In this work, a new generation of DC-based monitoring systems has been used for monitoring the infusion and cure cycle of an epoxy resin.

Results show that the system is capable of in-situ monitoring the full manufacturing process. Also, a good correlation has been obtained between the measured resistance and the predicted viscosity and degree of cure.

This monitoring system shows a big potential for the process control in liquid composite moulding because it can provide real-time information of most of the important steps of the process: resin arrival, viscosity increase, gelation and end of cure.

## ACKNOWLEDGEMENTS

This work is supported by the EU through the project iREMO - Intelligent reactive polymer composite moulding (grant No. NMP2-SL-2009-228662)

## REFERENCES

- CASTRO, J.M., MACOSKO, C.W., PERRY S.J. (1984), Viscosity changes during urethane polymerization with phase separation, *Polymer Commun*, 25, 82-95
- DEVILLARD, M., HSIAO, K.T., ADVANI, S.G. (2005), Flow sensing and control strategies to address race tracking disturbances in resin transfer moulding, *Composites Part A*, 36, 1581-1589
- HARISMENDY, I. ARRIZABALAGA, I., GAYOSO, J., IRAZUSTA, A., MEZZACASA, R., MAISTROS, G. (2009) Cure and Permeability Characterization of RTM and Infusion Processes by Dielectric Spectroscopy, *MATCOMP*, San Sebastian, Spain
- iREMO project, (2009-2012), [www.iremo.eu](http://www.iremo.eu)
- KIM, J.G., SHIN, K. H. RYU, J. W. LEE (2002), Monitoring change of viscosity during cure reaction of epoxy resin with resin position sensor, *Journal of reinforced plastics and composites*, 21, 139-152
- LUTHY, T. ERMANNI, P. (2002), Linear direct current sensing system for flow monitoring in liquid composite moulding *Composites Part A*, 33, 385-397
- PANTELELIS, N., MAISTROS, G. (2006), Process monitoring for liquid composite moulding using durable sensors, *27<sup>th</sup> Riso International Symposium on Materials Science*, Roskilde, Denmark, 279-285
- PANTELELIS (2010), Applied process monitoring and control for CFRP production, *Sampe Europe Technical Conference (SETEC)* Brindisi, Italy
- PANTELELIS, N. NEDELEC, G. (2011), Applied process monitoring and control for liquid composite moulding, *7th PPE Conference*, St Avold, France
- SCOTT (1991), Determination of kinetic parameters associated with the curing of thermos.

## **Obtención y caracterización de materiales compuestos en base a resina de bismaleimida homide 400 y mats de fibras de vidrio**

**R. Rojas, A. Murciego,**

Universidad de Salamanca, España.

**A.H. Tamayo, F. Rubio, J. Rubio, J.L. Oteo,**

Instituto de Cerámica y Vidrio (C.S.I.C.), España.

**M.A. Rodríguez, A. García, J. Cabezas, L. Fernández**

Universidad de Extremadura, España.

### **RESUMEN**

Las resinas de Bismaleimida (BMI) son resinastermoestables de la familia de las poliimidas utilizadas principalmente tanto en el sector aeronáutico como en el aeroespacial en zonas en las cuales las sollicitaciones térmicas, en mayor medida, y mecánicas son más elevadas. Estas resinas son estables hasta prácticamente 250°C.

En este trabajo se han fabricado materiales compuestos utilizando como refuerzo mats de fibra de vidrio y una resina de Bismaleimida, Homide 400 de la firma comercial Hos-Technik (Austria). La resina Homide 400 se presenta en forma líquida si bien es una disolución de una resina sólida en un disolvente que en este caso es la metil-etil-cetona (MEK). La concentración de resina es del orden del 70%.

Para la fabricación de los materiales compuestos se utilizó como refuerzo diferentes mats de fibras de vidrio denominados M225, M300 y M400 de la firma comercial Vetrotex.

La fabricación de los materiales compuestos se llevó a cabo en un molde metálico de 20x20 cmxcm utilizándose 6 láminas de mats de fibras de vidrio y 100 ml de la resina Homide 400. Se adicionan 20 ml de resina en la base del molde y se coloca la primera lámina de mat de fibra de vidrio. A continuación se adicionan otros 20 ml de resina y se coloca la segunda lámina y así sucesivamente hasta utilizar las 6 láminas. A continuación se coloca una plancha de hierro en su parte superior y se cierra el molde mediante tornillos.

El molde es introducido en una estufa de alta temperatura para proceder al curado y post curado. Esta estufa está provista de un programador de temperatura que permite la realización de rampas. El programa de temperaturas utilizado para la obtención de los materiales compuestos ha sido el siguiente: 10°C/min hasta 140°C, 2h a 140°C para eliminación del disolvente, 5°C/min hasta 190°C, 2h a 190°C para el curado de la resina y 5°C/min hasta 210° y 6 h a 210°C para el post curado de la misma.

Una vez obtenidos los materiales compuestos se midieron sus propiedades mecánicas mediante ensayos de flexión en 3 puntos y tracción uniaxial determinándose su carga a la rotura y el módulo elástico para todas las piezas obtenidas. La superficie de fractura así como la unión entre láminas se caracterizó mediante Microscopía Óptica (MO) y Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).

#### **ABSTRACT**

The Bismaleimide resins (BMI) are thermosetting resins from polyimide family mainly used in the aeronautic and aerospace sectors in areas where thermal and mechanical solicitations are needed. These resins are stable until practically 250°C.

In this work composite materials have been manufactured using as reinforcement mats of glass fiber and a Bismaleimide resin, Homide 400 from Hos-Technik Austria). The Homide 400 resin is presented in liquid form although it is a solid resin in a solvent. The solvent is Methyl-ethyl-Cetone (MEK). The resin concentration is about 70%.

The composite materials were fabricated using as reinforcement three different glass fibre mats denominated M225, M300 and M400 from Vetrotex.

The fabrication of the composite materials was carried out in a metallic mold of about 20x20 cmxcm using 6 sheets of glass fiber mats and 100 ml of Homide 400 resin. Firstly, 20 ml of resin was added to the mold and the first sheet is placed. Hereinafter other 20 ml of resin is added and the second sheet is placed and so until using the 6 sheets. Finally, an iron plate is placed on the top closing the mold by means of screws.

The mold is introduced in a high temperature oven to proceed the curing and post-curing experiments. This oven is provided by a temperature programmer that allows to perform temperature and time ramps. The temperature and time program used for obtaining the composite materials has been: 10°C/min up to 140°C, 2h at 140°C for solvent elimination, 5°C/min up to 190°C, 2h at 190°C for the curing and 5°C/min up to 210° and 6 h at 210°C for resin post-curing.

Once the composite materials have been obtained, the mechanical properties were measured by means of 3 point bending tests and tensile uniaxial strength being determined their modulus of rupture and the elastic module for all the obtained pieces. The surface of fracture as well as the union among sheets was characterized by means of Optic Microscopy (MB) and Scanning Electron Microscopy (MEB).

## **Aplicación de redes neuronales para la evaluación de la capacidad de vigas de hormigón reforzadas a cortante con FRP**

**R. Perera,**

Departamento de Mecánica Estructural y Construcciones Industriales, E.T.S.I.  
Industriales, Universidad Politécnica de Madrid, España.

**A. Arteaga, A. De Diego**

Instituto Eduardo Torroja de Ciencias de la Construcción, Consejo Superior de  
Investigaciones Científicas, España.

### **RESUMEN**

El fallo a cortante de cualquier viga de hormigón es un mecanismo complicado y, además, el fenómeno se complica más cuando a la viga se le añade un refuerzo a cortante. A causa de ello, los métodos de diseño práctico propuestos hasta la fecha difieren bastante en la evaluación de la contribución del refuerzo externo a cortante. La mayor parte de las expresiones propuestas se han desarrollado mediante un análisis de regresión de datos experimentales sobre configuraciones determinadas que hace muy difícil capturar la interrelación real entre los diferentes parámetros implicados. Para evitar estos inconvenientes se ha desarrollado una red neuronal artificial capaz de predecir la resistencia a cortante de vigas reforzadas con este método a partir de experimentos anteriores. Asimismo, a partir de la red se han llevado a cabo algunos estudios a fin de comprender mejor la influencia real de algunos parámetros de la viga y del refuerzo sobre la resistencia a cortante con el propósito de lograr diseños más seguros de este tipo de refuerzo.

### **1. INTRODUCCIÓN**

Los métodos de diseño práctico propuestos hasta la fecha calculan la resistencia a cortante de una viga reforzada añadiendo a la contribución del hormigón y los cercos de acero la del refuerzo de FRP. La contribución del hormigón y de los cercos se calcula según las normativas existentes con lo que la principal diferencia entre los modelos disponibles radica en la evaluación de la contribución del FRP. Algunas expresiones propuestas son empíricas (Triantafillou and Antonopoulos 2000) mientras que otras son más de carácter teórico (Täljsten 2003, Chen et al 2001) tratando de adaptar al refuerzo de cortante los modelos de biela y tirante utilizados para el hormigón. En cualquier caso, la mayor parte de estas expresiones se han desarrollado mediante un análisis de regresión de datos experimentales. Para ello, se han supuesto expresiones con una configuración determinada y dependientes de una serie de parámetros desconocidos que se han de determinar. El principal inconveniente asociado a este método de trabajo radica en la dificultad de determinar la configuración y el número de coeficientes que mejor describirían el proceso físico. En este sentido, se podrían derivar expresiones más o menos complejas dependiendo de las hipótesis y detalles de los ensayos

experimentales empleados para su desarrollo. Además, a causa de las restricciones características aportadas por expresiones con una configuración determinada, sería muy difícil que los modelos propuestos fuesen capaces de capturar la interrelación real entre los diferentes parámetros implicados. Se hace necesario, pues, el uso de algún método capaz de determinar de forma segura la resistencia a cortante de una viga reforzada con FRP obviando todas las dificultades planteadas.

El objetivo principal de este trabajo es estudiar la factibilidad de usar redes neuronales como herramienta de predicción de la resistencia a cortante de vigas de hormigón armado reforzadas a cortante con FRP. Para ello, se ha desarrollado un modelo de redes neuronales a partir de una base de datos constituida por resultados de diversos ensayos experimentales sobre vigas con este tipo de refuerzo. Los resultados obtenidos con la red se han comparado con aquéllos proporcionados por las expresiones propuestas en algunas de las recomendaciones de diseño editadas hasta la fecha a fin de contribuir a la investigación, actualmente en pleno desarrollo, del comportamiento de este tipo de refuerzo mediante el uso de nuevas tecnologías.

## **2. REDES NEURONALES**

Mediante el uso de redes neuronales es posible captar las relaciones existentes entre múltiples variables sin necesidad de conocer ninguna función de dependencia entre ellas a priori. La red está constituida por una serie de nodos interconectados entre sí (neuronas), los cuales tienen capacidad para recibir y transmitir información. Estas unidades funcionales o neuronas se agrupan en forma de capas. La primera capa recibe las señales del exterior de la red y la última capa proporciona los datos de salida simulados. Las capas intermedias reciben el nombre de capas ocultas. De esta manera las neuronas de una misma capa no están conectadas entre sí y una neurona de una capa oculta está conectada a todas las neuronas de la capa anterior y a todas las neuronas de la capa siguiente. Los dos aspectos fundamentales a resolver en la aplicación de redes neuronales a un problema son la configuración de la red y el procedimiento de aprendizaje llevado a cabo. Con respecto a la primera cuestión, el número de neuronas de entrada y salida depende del problema a resolver; el número de capas ocultas y las neuronas por cada capa se puede determinar adoptando inicialmente distintas configuraciones hasta alcanzar la óptima. El proceso de aprendizaje de una red neuronal consiste en un procedimiento iterativo cuyo objetivo es determinar el valor de los pesos de las conexiones entre neuronas. Para ello, se parte de muestras de datos de entrenamiento, normalmente experimentales, cuyos valores de entrada y salida de la red son conocidos.

### **2.1 Configuración de la red**

Para el desarrollo de la red de neuronas artificiales se ha confeccionado una base de datos formada por los resultados de diferentes ensayos extraídos de diversas referencias bibliográficas (Liotta 2006, Aprile and Benedetti 2004 y Alzate *et al* 2009). Los ensayos se han realizado sobre vigas de hormigón armado reforzadas externamente a cortante. Las probetas ensayadas suman un total de 98 muestras que presentan una gran diversidad en cuanto a geometría y características mecánicas de los materiales implicados, así como en lo referente a la configuración del refuerzo empleado. La base de datos incluye vigas reforzadas a cortante en U y con refuerzo completo.



Dada la gran cantidad de parámetros que intervienen en el modo de fallo por cortante, la selección de los parámetros de entrada resulta de gran importancia de cara a conseguir el diseño óptimo de la red. Para realizar la selección de los parámetros, se ha calculado teóricamente la resistencia de las vigas ensayadas, utilizando modelos de cálculo de la contribución del FRP, contenidos en algunas de las guías de diseño publicadas hasta la fecha. Finalmente, comparando estas predicciones con los resultados experimentales, se han elegido los siguientes parámetros como neuronas de entrada de la red: ancho de la viga ( $b_w$ ; mm), canto de la viga ( $h$ ; mm), cuantía de refuerzo externo ( $\rho_f$ ), ángulo que forman el eje longitudinal de la viga con la orientación de las fibras del refuerzo ( $\beta$ ), módulo elástico del refuerzo exterior ( $E_f$ ; MPa), cuantía de armadura de flexión ( $\rho_l$ ), área de armadura a cortante por unidad de longitud ( $A_{90}$ ; mm<sup>2</sup>/mm), valor de proyecto del límite elástico de la armadura de cortante ( $f_{y90,d}$ ), resistencia característica del hormigón a compresión ( $f_{ck}$ ; MPa). La salida se refiere a la resistencia total a cortante de la viga reforzada.

Sin embargo, aunque no se haya considerado en las diferentes guías de diseño para este tipo de refuerzo, el índice entre la longitud de cortante y el canto de la viga afectará también a su modo de fallo (Perera *et al* 2009). Por este motivo, se ha incluido también como parámetro de entrada en la red neuronal.

Otro aspecto a considerar se refiere a la configuración del refuerzo, en U o completo. Aunque algunas guías de diseño tratan ambas configuraciones de forma similar, los resultados experimentales demuestran lo contrario. Con este propósito se ha decidido incluir una nueva neurona de entrada en la red para especificar el tipo de configuración. Por tanto, finalmente, el número total de neuronas de entrada es once.

## 2.2 Entrenamiento de la red

De los 98 datos experimentales, 79 muestras, escogidas aleatoriamente, se han empleado para el aprendizaje de la red mientras el resto lo ha sido para validar la red entrenada. Con el fin de evitar problemas derivados del aprendizaje de la red en zonas próximas a los valores extremos de los parámetros de entrada y salida de la red, se ha realizado una transformación, o escalado previo, de los valores de los parámetros de entrada y salida en el intervalo [-1,1].

Para la configuración y aprendizaje de la red se ha implementado un programa en MATLAB. La configuración final de la red de neuronas artificiales se ha determinado mediante un proceso de prueba y error. Dicha configuración es la siguiente: a) parámetros de entrada a la red: 11; b) parámetros de salida de la red: 1; c) número de capas ocultas: 1; d) número de neuronas de la capa oculta: 11; e) función de activación en la primera capa y en las capas ocultas: tangente hiperbólica; f) función de activación en la última capa: función identidad; g) algoritmo de aprendizaje: algoritmo de retropropagación con momento ; h) constante de momento: 0.9; i) tasa de aprendizaje: 0.1; j) número de ciclos de entrenamiento: 5000

Una vez entrenada la red, se han introducido los parámetros de entrada correspondientes al conjunto de datos de validación, con el fin de evaluar el error cometido en la simulación. La medida del error se realiza empleando el error cuadrático medio. El error cometido por la red sobre el conjunto de datos de validación toma un valor de 0.0111.

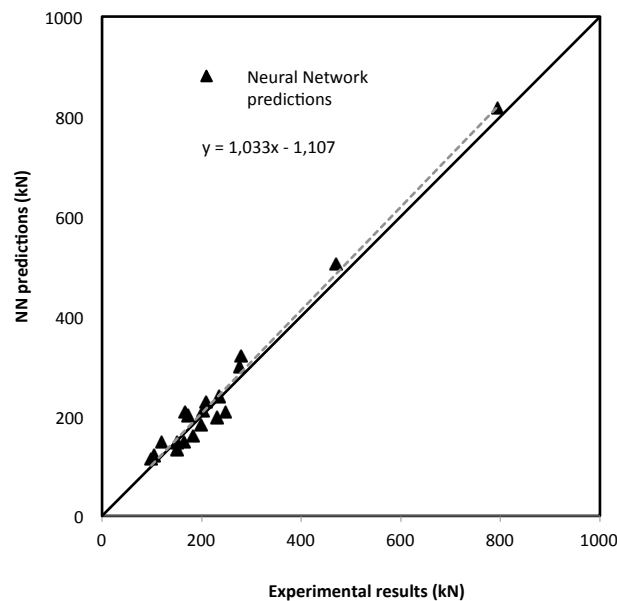
Por otro lado, si se consideran todos los patrones (entrenamiento y validación) el error cometido por la red es igual a 0.0039.

Asimismo, se ha calculado el cociente entre los valores obtenidos experimentalmente y los valores obtenidos con la red neuronal, para los patrones de validación, resultando un valor medio de 0.9605 con un coeficiente de variación de 16%. Los resultados obtenidos llevan a la conclusión de que la red ha sido correctamente entrenada

### 3. ESTUDIO COMPARATIVO

#### 3.1. Comparación con resultados experimentales

En la Figura 1 se muestran los resultados obtenidos con la red frente a los resultados obtenidos en los ensayos experimentales para los patrones de validación. Para mostrar mejor la correlación entre ambos resultados se ha representado también la línea diagonal correspondiente a la concordancia perfecta. Cuanto más cerca estén los puntos de esta línea mejores son las predicciones de la red. Como era de esperar, los mejores resultados se obtienen para los patrones de entrenamiento, aunque para los de validación la dispersión es también muy pequeña, pudiéndose considerar unos resultados excelentes. De forma más precisa, la pendiente de la recta de regresión lineal en la Figura 1, para los patrones de validación, es 1.033 y la correlación es 0.977. Esto indica, perfectamente, la buena concordancia entre las predicciones de la red y los resultados experimentales y, en definitiva, la efectividad de la red a la hora de predecir la resistencia a cortante de vigas de hormigón reforzadas externamente con FRP.



**Fig. 1. Comparación de la capacidad resistente entre los resultados experimentales y las predicciones de la red (Patrón de validación)**

### 3.2. Comparación con guías de diseño

Otra comparación interesante es la de las predicciones de la red, con los valores obtenidos, empleando las expresiones propuestas en algunas de las recomendaciones de diseño publicadas hasta ahora (FIB14 2001, TR55 2000, ACI440 2002, CNR-DT200 2004). La Tabla 1 muestra el promedio, la desviación típica (SD) y el coeficiente de variación (COV) del índice  $V_{exp}/V_{pred}$  para todas las muestras utilizadas para validación considerando, separadamente y en conjunto, las configuraciones de refuerzo completo y en U.

El error en las predicciones de la red neuronal es claramente menor que los errores cometidos al aplicar las expresiones de las recomendaciones de diseño para ambos tipos de configuración. Los valores predichos por la red, podrían utilizarse como ayuda al diseño y comprobación de estructuras reforzadas externamente con FRP, siempre y cuando se les aplicase un factor de seguridad, que garantizara un margen de fiabilidad mínimo. En la medida en que la red fuese entrenada progresivamente con más datos experimentales este factor de seguridad se ajustaría cada vez más.

Contribución FRP	fib 14		CNR-DT	TR-55	ACI 440.2R-02	NN
Contribución hormigón y acero	EC-2	EHE	EC-2	BS 8110	ACI 318-02	
Promedio (Patrón total de validación)	1.25	1.18	1.48	1.48	1.85	0.98
SD (Patrón total de validación)	0.54	0.52	0.64	0.56	1.25	0.13
COV (Patrón total de validación)	43.23%	44.05%	43.25%	37.59%	67.47%	12.88%
Promedio (Refuerzo en U)	1.12	0.94	1.25	1.10	1.20	1.04
SD (Refuerzo en U)	0.57	0.34	0.71	0.36	0.34	0.15
COV (Refuerzo en U)	51.02%	36.32%	56.74%	32.39%	28.72%	14.37%
Promedio (Refuerzo completo)	1.37	1.39	1.69	1.82	2.43	0.93
SD (Refuerzo completo)	0.51	0.57	0.52	0.49	1.49	0.08
COV (Refuerzo completo)	37.43%	41.41%	30.89%	26.89%	61.06%	8.86%

**Tabla 1. Valor del promedio, de la desviación típica y del coeficiente de variación del error relativo cometido por los modelos empíricos y por la red de neuronas artificiales.**

## 4. CONCLUSIONES

Se ha desarrollado un modelo basado en redes neuronales para predecir la capacidad a cortante de vigas reforzadas con FRP utilizando una base de datos experimentales. Los resultados de la red se han comparado con las predicciones de diferentes guías de diseño, publicadas hasta la fecha. Aunque las predicciones realizadas por la red han sido muy buenas, es deseable para el futuro aumentar el número de patrones de entrenamiento, a fin de incrementar la fiabilidad de la red y representar, de forma más exacta, la relación entre todos los parámetros implicados en el problema.

## AGRADECIMIENTOS

Este trabajo se enmarca dentro del Proyecto de Investigación BIA2010-20234, subvencionado por el Ministerio de Ciencia y Tecnología.

## REFERENCIAS

- ACI 440.2R-02 (2002). *Guide for the design and construction of externally bonded FRP systems for strengthening concrete structures*. Reported by ACI Committee 440, American Concrete Institute, Farmington Hills, Michigan, USA.
- APRILE, A. Y BENEDETTI, A. (2004). Coupled flexural-shear design of R/C beams strengthened with FRP. *Compos Part B-Eng*, 35, pp. 1-25.
- ALZATE, A., ARTEAGA, A., DE DIEGO, A. Y PERERA, R. (2009). Shear strengthening of reinforced concrete beams using fibre reinforced polymers (FRP). *European Journal of Environmental and Civil Engineering EJECE*, 9.
- CHEN, J.F., TENG, J.G., SMITH, S.T. Y LAM, L. (2001). *FRP strengthened RC structures*. John Wiley & Sons.
- CNR-DT200/2004 (2004). *Guide for the design and construction of externally bonded FRP systems for strengthening existing structures*. Italian National Research Council, Rome, Italy.
- CONCRETE SOCIETY TECHNICAL REPORT 55 (2000). *Design guidance for strengthening concrete structures using fibre composite materials*. The Concrete Society, Crowthorne.
- FIB BULLETIN 14 (2001). *Externally bonded FRP reinforcement for RC structures, Design and use of externally bonded fibre reinforced polymer reinforcement (FRP EBR) for reinforced concrete structures*. Task group 9.3, FRP reinforcement for concrete structures, Lausanne, Switzerland.
- LIOTTA, M.A. (2006). *FRP strengthening in shear: tests and design equations*. PhD Thesis.
- PERERA, R., VIQUE, J., ARTEAGA, A. Y DE DIEGO, A. (2009). Shear capacity of reinforced concrete members strengthened in shear with FRP by using strut-and-tie models and genetic algorithms. *Compos Part B-Eng*, 40(8), 714-726.
- TÄLJSTEN, B. (2003). Strengthening concrete beams for shear with CFRP sheets. *Construction and Building Materials*, 17, pp. 15-26.
- TRIANTAFILLOU, T.C. Y ANTONOPOULOS, C.P. (2000). Design of concrete flexural members strengthened in shear with FRP. *Journal of Composites for Construction ASCE*, 4, pp. 198-205.

## ÍNDICE ALFABÉTICO DE AUTORES

### A

Abenojar, J., 499  
Abt, T., 107  
Acebes, M., 339  
Adarraga, I., 435, 571, 613  
Agirregomezkorta, A., 83, 425, 839  
Akasaki, J.L., 705  
Alba, J., 693  
Alcántara, M.A., 185  
Alcaraz Álvarez de Perea, V., 741  
Alcaraz Carrillo de Albornoz, V., 741  
Algar, I., 455, 505, 535  
Alves, I.G., 35  
Alzate, A., 729  
Andrés, L., 71  
Angeli, V.W., 149  
Anglada, M., 261  
Anitori, G., 717  
Antunes, M., 77, 171, 387  
Arakama, J.A., 95, 129  
Arbelaiz, A., 455, 505, 535  
Ardanuy, M., 171, 493  
Arencón, D., 77, 387  
Aretxabaleta, L., 59, 95  
Aretxaga, G., 83, 449, 839  
Arévalo, R., 493  
Argüelles, A., 15, 23, 123, 177  
Arieza Hurtado, M., 735  
Armas Sancho, Z. de, 261  
Aróstegui, A., 107  
Arrabal, R., 191, 197  
Arrese, A., 417, 437  
Arteaga, A., 729, 887  
Artiaga, R., 393  
Aucejo, S., 455  
Aurrekoetxea, J., 83, 129, 425, 449, 463, 839, 851

### B

Badalló, P., 663, 675  
Baena, M., 753  
Bairán, J.M., 747  
Balart, R., 481, 517, 523  
Ballester, J., 463  
Barba, A., 155

Barbero, E., 657  
Barbero, Ever J., 577  
Barcet, V., 59  
Barrena, M.I., 47  
Barris, C., 783  
Barroso, A., 419, 861  
Basurto, F.C., 325  
Bektenova, G.A., 511  
Beltrán Reyna, R.F., 539  
Bengoechea, D., 449  
Bertó Carbó, L., 813  
Bertomeu, D., 481, 523  
Blanco, N., 183, 645, 867  
Blanes, M., 813  
Blázquez, A., 411, 651  
Bonhomme, J., 15, 23, 123  
Borges, L.M.S.A., 35  
Boronat, T., 481, 517, 529  
Boyano Murillo, A.I., 417  
Bugeda, G., 599

### C

Cabeza, M., 231  
Cabezas, A., 101  
Cabezas, J., 857, 885  
Cabrera, J.M., 375  
Cáceres, M. A., 107  
Camanho, P.P., 551, 589  
Cambor, R., 71  
Campo, M., 89, 165, 213, 279, 873  
Campos, N., 71  
Canal, L.P., 57  
Canales, D., 861  
Cañas, J., 651  
Canavate, J., 157  
Cañavate, X., 113, 475  
Cano, A., 77  
Canteli, A.F., 177  
Cantera, M.A., 435, 571, 613  
Carbajal, N., 437  
Carballosa, P., 789  
Caro, C., 425  
Carrascal, I., 777  
Carrascal, I.A., 699  
Carrasco, F., 159  
Carrillo, F., 113, 157, 475

Cartraud, P., 597  
 Casado, J.A., 699  
 Casajús, P., 191, 197  
 Casas, J.R., 717, 795  
 Casas, P., 157  
 Castillo, G., 59, 815  
 Castro Visos, F.M., 765  
 Castro, G., 225  
 Català, F., 121  
 Ceci, A., 795  
 Chalov, T.K., 351  
 Chambi, J.L., 717  
 Chamontin L., 643  
 Chaos-Morán, R., 307  
 Chapartegui, M., 637  
 Chiachio Ruano, J., 361  
 Chiachio Ruano, M., 361  
 Chiminelli, A., 771  
 Chinesta, F., 565  
 Chinibayeva, N.S., 511  
 Cisneros, D., 729  
 Claramunt, J., 493  
 Colin X., 643  
 Colom, X., 113, 157, 475  
 Comes, C., 375  
 Corcuera, M.A., 331  
 Coronado, P., 177  
 Correa, E., 579  
 Corz, A., 101, 833  
 Cos, E. de, 71  
 Costa, J., 183, 587, 589, 591, 687  
 Coureaux, D., 405  
 Crescenti, M., 681  
 Crespo, J.E., 41  
 Crispí, L., 375  
 Cruz, J.J., 723

## D

d'Almeida, J.R.M., 35  
 da Silva, L., 499  
 Deckmann, H., 267  
 Díaz Heredia, E., 711  
 Diaz, M., 203  
 Diego, A. de, 729, 887  
 Diego, S., 699  
 Diez de Ulzurrun, I., 821  
 Díez, J., 759  
 Diez, J.A., 203  
 Domenech, V., 431  
 Domínguez, C., 339  
 Dunlop, J.W.C., 1

## E

Eceiza, A., 331  
 Echevarría, L., 789  
 Egizabal, P., 205, 211  
 Elizetxea, C., 637, 845  
 Enfedaque, A., 21  
 Ergozhin, E.E., 351  
 Escalera, M.D., 219  
 Escamilla Martínez, A., 457  
 Escolán, A., 771  
 Espósito, L.H., 319  
 Essalhi, M., 301

## F

Fagues, E., 517  
 Falcó, O., 591  
 Fenollar, O., 481, 517, 523, 529  
 Fernandes, S., 455, 505, 535  
 Fernández Casanova, C., 605  
 Fernández, J., 801  
 Fernández, J. A., 813  
 Fernández, L., 857, 885  
 Fernández, M., 71  
 Fernández, R., 225  
 Fernández-d'Arlas, B., 331  
 Ferreres, I., 851  
 Ferri, J.M., 249  
 Fioriti, C.F., 705  
 Fita-Bravo, S., 469  
 Flachsmann, Beat, 121  
 Flores, E., 155  
 Flores, I., 59  
 Folgueras, L.C., 345  
 Fonseca-Valero, C., 443  
 Franco, J., 833  
 Franco-Marquès, E., 487  
 Franco-Urquiza, E., 159, 387  
 Fratzel, P., 1  
 Freire, C., 455, 535

## G

Gamez-Perez, J., 159  
 García de Cortázar, M., 205  
 García González, C.E., 399  
 García, A., 857, 885  
 García, C.E., 29  
 García, D., 759  
 García, E., 203  
 García, I.G., 411  
 García, S., 845  
 García, V.G., 375  
 García-Caso, S., 71

García-Castillo, S.K., 657  
García-Espinel, J.D., 735  
García-Hortal, J.A., 493  
García-López, D., 325  
García-Sanoguera, D., 517, 523  
Garmendia, L., 759  
Gascons, M., 867  
Gascons, N., 591  
Gayoso, J., 879  
Gaztañaga, I., 815  
Gaztelumendi, I., 279  
Ghilardi, R., 149  
Ghosn, M., 717, 795  
Gil Melitón, B., 285  
Gil, L., 723  
Gironès, J., 487  
Góez, A., 405  
Gómez de Salazar, J.M., 47  
Gómez-Barreiro, S., 393  
Gondra, K., 463  
González, B., 65, 115, 131  
González, C., 57, 585  
González, C., 563  
Gonzalez, C.D., 21  
González, E., 801  
González, Emilio V., 551, 625  
González, J.V., 155  
Gonzalez, M., 231  
González, M.L., 65, 115, 131  
González-Doncel, G., 225  
González-Sánchez, C., 443  
Gornet, L., 597  
Goyanes, S., 319  
Gracia, J. de, 369  
Gracia-Fernández, C., 393  
Graciani, E., 565, 619  
Grande, E., 645  
Gude, M.R., 285, 291  
Güemes, A., 29, 631  
Güemes, J.A., 399  
Guraya, T., 211  
Gutiérrez, J.P., 771, 789  
Guzmán, S. de, 821

## H

Hadarig, R., 71  
Harismendy, I., 879  
Hernández Ochoa, D.R., 539  
Hernández, S., 21  
Herrero, J.E., 771  
Herreros, M.A., 821  
Holgado, M.J., 355

Hotopan, G., 71

## I

Ibáñez, J., 225  
Ibarretxe, J., 369  
Illescas, S., 107  
Iriarte, A., 637  
Istúriz, A., 375  
Ivan Sket, F., 21  
Ivañez, I., 557

## J

Jeanbon, M., 157  
Jimbert, P., 211  
Jiménez Arévalo, O., 185, 457  
Jiménez, M.A., 771  
Jiménez-Suárez, A., 89, 165, 279  
Juanes, F.J., 65, 131  
Jurado, S., 717  
Justo, J., 419, 565

## K

Kenny, J.M., 307  
Khayet, M., 301  
Kortaberria, G., 319  
Kovrigina, T.V., 351

## L

Larrinaga, P., 759  
Las Heras, F., 71  
Lázaro Navarro, M., 605  
Lazcano Ureña, S., 669  
Ledesma, G.Y., 185  
Lee, D.S., 599  
Lieblich, M., 225  
Linde, P., 587  
Llanes, L., 405  
Llanos, I., 815  
Llorca, J., 21, 57, 563, 585  
Lloris, J.M., 339  
Lopes, C.S., 183, 591  
López de Cerro, F., 29  
Lopez de Vergara, U., 463  
Lopez Machado, M.A., 297, 301  
Lopez, A., 839  
López, A.J., 873  
López, J., 801  
López, M.D., 213  
López-Arraiza, A., 129, 449, 851  
López-Beceiro, J., 393  
Louis, E., 237, 243, 249, 255, 313  
Luizaga Patiño, A., 741

**M**

Mahdi, S., 587, 687  
Maimí, P., 183, 551, 587, 625, 827  
Mantič, V., 411, 419, 579, 619, 861  
Marí, A.R., 747  
Marín, L., 625, 663, 675  
Markaide, N., 279  
Marro, F.G., 261  
Martin Gallego, M., 301  
Martín, C., 487  
Martin, E., 625, 663  
Martínez, A.B., 159, 171, 387  
Martínez, X., 545  
Martínez-Aguirre, A., 443  
Martínez-Urreaga, J., 443  
Martín-Tereso, L., 771  
MasPOCH, M.Ll., 159  
Mateo, A., 405  
Mateos Heis, M., 597  
Mateos, M., 95  
Mateu, F.A., 113  
Mathys, K., 867  
Maturana, F.J., 137, 143  
Matykina, E., 191, 197  
Mayugo, J.A., 675, 681, 687  
Mazo, M.A., 273  
Melges, J.L.P., 705  
Méndez, J.A., 487  
Menéndez, J.L., 71  
Meng, X., 821  
Merchán, M., 205, 211  
Merino, J.C., 137, 143, 325  
Merino, M.C., 191, 197  
Merino, P., 231  
Merion, S., 191, 197  
Mestra, A., 261, 405  
Mezzacasa, R., 879  
Miàs, C., 783  
Miguez, J.C., 65, 131  
Millán, M., 375  
Mohedano, M., 191, 197  
Molina, J.M., 237, 243, 249, 255, 313  
Molina-Aldareguia, J., 21  
Mollón, V., 15, 23, 123  
Mondragon, G., 455, 505, 535  
Mondragon, I., 319, 331, 455, 505, 535  
Monje, I.E., 237, 243  
Monsalve Cano, J.F., 765  
Monzó, M., 529  
Morales, G., 47  
Morales, U., 845  
Morillo, C., 599

Mucha, H., 267  
Múgica, J.I., 95  
Mujika, F., 363, 369, 381, 417, 435, 437, 571, 613  
Muñiz, I., 879  
Muñoz, R., 563, 585  
Murciego, A., 857, 885  
Mutje, P., 693

**N**

Nadal, A., 41  
Narciso, J., 237, 243, 249, 255, 313  
Navarro, R., 41, 431  
Naya, S., 393  
Nistal, A., 273  
Nogues, F., 157

**O**

Olave, M., 55  
Oller, E., 747  
Oller, S., 545, 599  
Olmo, E. del, 645  
Ortiz de Mendibil, I., 83, 839  
Ortiz, C., 71  
Oteo, J.L., 273, 857, 885  
Otero, F., 545

**P**

Palencia, C., 273  
Palenzuela, L., 845  
Pantelelis, N., 879  
Pardo, A., 191, 197  
París, F., 101, 411, 419, 565, 579, 619, 651, 861  
Parres, F., 41, 431  
Pastor, J.M., 137, 143, 325  
Paulotto, C., 735  
Paulotto, P., 765  
Payá, J., 705  
Pèlach, M.A., 487  
Peña, C., 455, 505, 535  
Pena, G., 231  
Perera, R., 729, 887  
Pérez Aparicio, J.L., 605, 827  
Pérez Rodríguez, A.T., 539  
Pérez-García, B., 443  
Piedrafita, D., 753, 783  
Polanco, J., 777  
Polanco, J.A., 699  
Poveda, J., 137, 143  
Prieto, R., 313  
Primi, S., 735



Prolongo, S.G., 285, 291  
Pujana, J., 815

## Q

Queirós Barbosa, A., 499

## R

Rahhali, A., 475  
Ramos, J.A., 319  
Rams, J., 89, 873  
Real, J.C. del, 499  
Realinho, V., 77, 387  
Reinoso, J., 651  
Renart, J., 687  
Retegi, A., 455, 505, 535  
Retolaza, I., 815  
Revuelta, D., 789  
Rey, P., 225, 231  
Rey, R. del, 693, 813  
Rezende, M.C., 345  
Rico, I., 431  
Ripoll, L., 827  
Rives, V., 355  
Roca, L., 53  
Rodrigo, P., 213, 219, 873  
Rodríguez González, M.A., 857, 885  
Rodríguez, M.E., 339  
Rodríguez-Bellido, A., 687  
Rodríguez-Villanueva, C., 499  
Roig-Asensi, I., 469  
Rojas, J., 107  
Rojas, R., 857, 885  
Román, M., 231  
Romera, J.M., 435, 571, 613  
Rosario, G. del, 285  
Rostirolla, T.M., 149  
Rozycki, P., 597  
Rubio, F., 273, 857, 885  
Rubio, J., 273, 857, 885  
Rueda, L., 331  
Ruíz-Andrés, M., 47  
Rus, G., 361, 663

## S

Sádaba, S., 585  
Sàez, A., 375  
Sagartzazu, X., 815  
Sala, J., 375  
Salomón, O., 545  
Samper, M.D., 529  
San Román, S., 355  
Sánchez Rojo, A.J., 765

Sánchez Serrano, J., 669  
Sánchez, F., 155  
Sánchez, M., 89, 165, 279  
Sanchez-Nacher, L., 481, 523, 529  
Sánchez-Sáez, S., 557, 657  
Sánchez-Soto, M., 107  
San-José, J.T., 759  
San-Mateos, R., 759  
Santana, O.O., 159  
Santillán, M., 155  
Santiuste, C., 557, 657  
Sanz-Box, C., 469  
Sarrado, C., 589  
Sarrionandia, M., 83, 129, 425, 449, 463, 851  
Sarrionandia, M.A., 839  
Sastre, M., 771  
Schawe, Juergen E. K., 121  
Sebaey, T.A., 183  
Segura, I., 339  
Segurado, J., 57  
Seltzer, R., 21, 563  
Setién, J., 777  
Sierra, J., 631  
Skeldon, P., 197  
Sket, F., 563  
Soriano-Casinos, N., 469  
Sosa, I., 699  
Souza Fábio de, F.A., 337  
Souza, K.C.B. de, 149  
Suárez, J.C., 821  
Suárez, M., 71

## T

Taltavull, C., 873  
Tamayo, A.H., 857, 885  
Tarrío-Saavedra, J., 393  
Tashima, M.M., 705  
Tato, W., 425  
Távora, L., 619  
Tena, I., 83  
Thomas, C., 699, 777  
Thompson, G.T., 197  
Torregaray, A., 211  
Torrent Collell, J., 681  
Torres, B., 213, 873  
Torres, J., 645, 681  
Torres, Ll., 753, 783  
Trias, D., 375, 663, 675  
Trujillo Barragán, M., 457  
Turón, A., 587, 589, 625, 753

**U**

Ureña Fernández, A., 669  
Ureña, A., 89, 165, 279, 285, 291, 307  
Uribe, J.P., 815  
Urrutibeascoa, I., 59

**V**

Vadillo, V., 225  
Valea, A., 65, 115, 131  
Vargas, G., 363, 369  
Vargas, G.A., 437  
Vasconcelos, A.R.B., 705  
Vázquez, A., 225  
Vázquez, C., 71  
Velasco, J.I., 77, 171  
Velázquez-Infante, J.C., 159  
Ver Hoeye, S., 71

Verdejo, R., 301  
Vicentini, D., 419, 861  
Vilanova, I., 753, 783  
Vilaseca, F., 693  
Villarreal-Bastardo, N., 325  
Viña, I., 15  
Viña, J., 15, 23, 123, 177

**W**

Weinkamer, R., 1  
Wielage, B., 267

**Z**

Zabala, H., 95  
Zamalloa, M., 815  
Zuazo, M., 291  
Zubillaga, L., 587