AEMAC

ASOCIACIÓN ESPAÑOLA DE MATERIALES COMPUESTOS

MATERIALES COMPUESTOS 15

ACTAS DEL XI CONGRESO NACIONAL DE MATERIALES COMPUESTOS

Móstoles (Madrid), 6, 7 y 8 de julio de 2015



Editores:

Alejandro Ureña Fernández (URJC) Jacinto Tortosa Lozano (FIDAMC) Josep Costa Balanzat (AEMAC)

AEMAC

ASOCIACIÓN ESPAÑOLA DE MATERIALES COMPUESTOS



MATERIALES COMPUESTOS 15

ACTAS DEL XI CONGRESO NACIONAL DE MATERIALES COMPUESTOS

Móstoles (Madrid), 6, 7 y 8 de julio de 2015

Editores:

Alejandro Ureña Fernández (URJC) Jacinto Tortosa Lozano (FIDAMC) Josep Costa Balanzat (AEMAC)





Organizan











PRESENTACIÓN

La Asociación Española de Materiales Compuestos, AEMAC, organiza cada dos años el Congreso Nacional de Materiales Compuestos en colaboración con uno de sus centros asociados. En la undécima edición, MATCOMP'15, que ha tenido lugar los días 6, 7 y 8 de julio de 2015 en la ciudad de Móstoles (Madrid), AEMAC ha contado con la colaboración de una universidad pública, la Universidad de Rey Juan Carlos de Madrid, a través del Grupo de Investigación en Ciencia e Ingeniería de Materiales, y de un Centro de Excelencia en I+D+i de las tecnologías de materiales compuestos en interés de la industria aeronáutica, como es la Fundación para la Investigación, el Desarrollo y la Aplicación de los Materiales Compuestos (FIDAMC).

Tradicionalmente, el congreso constituye el punto de encuentro de una amplia comunidad de investigadores dedicados al procesamiento de materiales, caracterización de propiedades (mecánicas, físicas, químicas, etc.), simulación y cálculo estructural, envejecimiento y degradación, etc. En esta edición, además, se ha potenciado el carácter tecnológico del evento contando para ello con una amplia participación de representantes del sector industrial y empresarial de los materiales compuestos. En este sentido, hay que destacar la participación, como patrocinador principal del congreso, de Airbus Group que no solo ha apoyado la organización del mismo, sino que además ha participado de forma activa en la presentación de ponencias de la máxima actualidad científica y tecnológica. También han participado activamente, como patrocinadoras, importantes empresas que son referencia nacional e internacional en el campo de la I+D+i de los materiales compuestos, como son Aciturri, Aernnova, Alestis, Hexcel y Teams. Citar también la inestimable colaboración de otras empresas y centros de investigacion, como es el caso de Zwick-Roell, TecniTest, TA Instruments, ESI Group, IDEC, SEMSA-MTS, Fundación Tecnalia, Olympus, walter+bai AG y CT Ingenieros.

Gracias a la participación de todos ellos, el XI Congreso Nacional de Materiales Compuestos, MATCOMP'15, celebrado en el Campus de Móstoles de la Universidad Rey Juan Carlos, ha logrado convertirse en el principal foro de comunicación e intercambio de ideas entre las comunidades empresarial, técnica y científica que representan a la I+D+i de los materiales compuestos en España. Con ello, se ha logrado alcanzar uno de los principales objetivos de AEMAC, que es actuar como punto de encuentro donde surjan las oportunidades para fomentar la colaboración entre la industria y los centros de investigación nacionales. Solo así se podrá hacer frente a los importantes retos científicos y tecnológicos a los que se enfrentarán los materiales compuestos en los próximos años en sectores industriales estratégicos para nuestro país. Las más de 240 comunicaciones presentadas y los cerca de 300 participantes avalan el cumplimiento de este objetivo.

Móstoles, 6, 7 y 8 de julio de 2015



AEMAC, JUNTA DIRECTIVA

Presidente: Josep Costa Balanzat Universidad de Girona

Secretario General: Carlos Daniel González Martínez Imdea Materiales

Vocales:

Enrique Barbero Pozuelo Universidad Carlos III de Madrid

Alfonso Corz Rodríguez Universidad de Cádiz

Alfredo Güemes Gordo Universidad Politécnica de Madrid

Maria Lluïsa Maspoch Universidad Politécnica de Cataluña Federico París Carballo Universidad de Sevilla

José María Pastor Barajas Universidad de Valladolid

José Luis Pérez Aparicio Universidad Politécnica de Valencia Jacinto Tortosa Lozano FIDAMC Alejandro Ureña Fernández Universidad Rey Juan Carlos

Jaime A. Viña Olay Universidad de Oviedo

Comité Organizador del Congreso

Presidente: Alejandro Ureña (URJC) Jacinto Tortosa (FIDAMC) Josep Costa (AEMAC) Secretaría: María Sánchez (URJC) Cristina Alia (FIDAMC) Vocales: Joaquín Rams (URJC) Silvia González-Prolongo (URJC) Mónica Campo (URJC) Alberto Jiménez-Suárez (URJC) Sofía Delgado (FIDAMC) Silvia Lazcano (Airbus Group)

 Depósito Legal:
 M-20088-2015

 ISBN:
 978-84-697-0406-6

 Producción:
 PIXEL CPG







TABLA DE CONTENIDO



CONFERENCIAS PLENARIAS

Desarrollo de los materiales compuestos en Airbus DS España A. Barrio Cárdaba	3
2-Dimensional composites based on graphene for functional and structural applications A. Scidà, E. Treossi, N. Mirotta, V. Palermo	9
"The BMW i3. Standardization for the mass production of CFRP in automotive applications" N. Pasini, J. Starke	" 19
La fibra de carbono. Historia e innovación tecnológica M.T. Busto	25
Carbon nanotube multi-scale hybrid composites: smart sensing capabilities in structural applications E.T. Thostenson	33

Aplicaciones de los materiales compuestos: aeronáutica y espacio, automoción, energía, industriales, ingeniería civil y construcción

Dry composites y lean manufacturing. Reducción de costes mediante la implementación de procesos ágiles.

J. Rodríguez	41
Evaluación de nuevos Green Composites como soluciones ligeras al aislamiento acústico R. del Rey, J. Alba, A. Llopis I. Guillén	47
Multispar horizontal tail plane cocured T-Joints structural validation: from initial design to final validation C. García, S. Crespo	53
Blindajes ligeros de materiales compuestos complejos E. Cano, P. Baquero	59
 Most Innovative CFRP solutions for A350XWB RFE S19 airframe: co-cured shell & integrate RTM door-frame J. Sanchez, R. Avila, J.C. Gomez, D. Cerezo, F. Muñoz, F. Escobar, J.M. Blanco. M. Huertas 	ed 65
Diseño de hormigones autocompactantes expansivos para el relleno de tubos con función estructural P. Carballosa, J.L. García Calvo, J.P. Gutiérrez, J. J. Sánchez	71
Cálculo analítico de pandeo en paneles trapezoidales de material compuesto S. Ortega, J.A. Martín, J.A. Rodríguez, J.D. Carrasco	77
Aplicación de materiales avanzados en aeronáutica: sección 19.1 Z. Martín	83



Composite materials for a cryogenic tank application: an approach for characterization and selection

C. B. Mangas, V. Díaz	89
Diseño de cajón de impacto para coche Fórmula SAE C. Pagola, L. Távara, J. Justo, A. Estefani	95
Estudio postpandeo de placas de materiales compuestos en paneles integrales aeronáutic P.J. Patón Pozo, J.L. Pérez Aparicio	cos 101
Tecnología náutica de alta competición aplicada al espacio: Uniones integrales de fibra d carbono en estructuras espaciales L. Yuste, I. Nieto, A. Pipó, P. Santarsiero, R. Bureo	e 107
Diseño y fabricación en fibra de basalto y de carbono de un cuadro de bicicleta de comp E. Romero, J. Justo, F. París	etición 113
Comportamiento del hormigón armado revestido con polímeros reforzados de fibra de v (PRFV) bajo solicitaciones de tracción pura en servicio M. Paredes G., M.F. Herrador, J.E. López, I.V. Raña	ridrio 119
Estudio de la delaminación por fallo del adhesivo sobre refuerzos exteriores compuestos polímeros reforzados con fibra de vidrio (PRFV) A.C. Morales, M.F. Herrador, M.Paredes G., I.V. Raña	por 125
Estudio del polietileno de alta densidad reforzado con fibra de vidrio como material estru en ingeniería civil M.F. Herrador, M. Paredes G., A.G. Meijide, I.V. Raña, F. Martínez-Abella	uctural 131
Optimización estructural y térmica de una envolvente térmica portante constituida por de madera aglomeradas con cemento J.F. Álvarez, C.H. Álvarez	fibras 137
Feasibility of manufacturing pipes for rotorcraft engine in thermoplastics T. García , M. E. Rodríguez, R. Gava, A. Lagraña	143
CFRP monolithic stiffened lifting surface skin evolution: Challenges in A350XWB CFRI Covers J. Sánchez, A. Arana, J. A. Rodríguez, P. Nogueroles, Markus Gerdes, J. M. Blanco	9 Wing 149
Ensayos de soportes de hormigón de sección cuadrada confinados con CFRP A. de Diego, A. Arteaga, D. Cisneros, J. P. Gutiérrez, J. Fernandez	155
Challenges in A350XWB Fuselage S19 CFRP cut-out beams J.M. Blanco, D. A. Cerezo, I. Pérez, J. González, D. Martín, V. Martínez, M. Pasamontes, E. Martínez	161
Posibilidades de nuevos materiales para la industria de automoción. Los composites: un A. Tielas Macía	reto 167
Diseño y construcción de dos puntos de amarre en Puerto del Rosario (Fuerteventura) mediante cajones prefabricados de materiales compuestos J.D. Garcia-Espinel, L.R. Clemente-Ortega, R. Álvarez-García-Lubén, A. Carrasco-Conejo	173



Procedimientos de optimización para el diseño de componentes de seguridad activa en materiales compuestos	
B. Araujo Pérez, E. Cañibano Álvarez, C. Maestro Martín, K. Vázquez Valdez	179
Caracterización de materiales compuestos para la rehabilitación de canalizaciones median tecnología CIPP (Cured In Place Pipe)	ıte
M. Fernández, N. Robledo, C. Domínguez, J. Moreno, R.A. García-Muñoz,	
A.J. Lopez, A. Ureña	185
Cascos a presión de submarinos en CFRP	
A. Corz, J. Franco, A.L. Peña, J.M.Rivera	191
Ingeniería de interfaces en materiales compuestos magnesio/diamante para aplicaciones de control térmico	
J.M. Molina-Jordá	197
Nuevas estructuras hibridas para protección frente a fragmentación secundaria en caso de explosiones	
N. Murillo, R. Seddon, J. Maudes, F. Seco, A. Perez-Marquez, M. Herrán,	
J. Izaga, I. López, I. Sáez de Ocáriz	203

BIO-COMPOSITES Y MATERIALES COMPUESTOS BIOINSPIRADOS

Bionanocomposites basados en una matriz de gelatina y nanocelulosa	
G. Mondragon, C.Peña-Rodriguez, A. González, A. Eceiza, A. Arbelaiz	211
Composites basados en poli (ácido láctico) y fibras de sisal	
A. Orue, A. Santamaría-Echart, C. Peña, J. Labidi, A. Eceiza, A. Arbelaiz	217
Obtención de compósitos biomédicos de poli(épsilon caprolactona), nanohidroxiapatita y alúmina por electrohilado	
S. Y. Reyes-López, N. Vargas-Martínez, L. Carrillo-Olivas, A.I Molina-Lugo	223
Materiales compuestos biodegradables basados en PLA/magnesio para aplicaciones biomé S. C. Cifuentes, R. Benavente, M. Lieblich, J.L. González-Carrasco, L. Saldaña,	dicas
V. Lorenzo	229
Desarrollo de fibras compuestas en base a mezclas de PLA-PHB plastificadas mediante electrospinning	
M.P. Arrieta, L. Peponi, I. Navarro-Baena, J. López Martínez, J.M. Kenny	235
Memoria de forma en bionanocompuestos poliméricos	
L. Peponi, I. Navarro-Baena, J.M. Kenny	241
Biopolímeros y sus nanocompuestos obtenidos por polimerización enzimática	
L. Peponi, K. Barrera-Rivera, I. Navarro-Baena, A. Marcos-Fernández,	
J.M. Kenny, A. Martínez-Richa	247

xi



Ensayos no destructivos y Monitorización de la salud estructural

Monitorización de uniones adhesivas con sensores distribuidos de fibra óptica P.F. Díaz-Maroto, A. Fernández López, A. Güemes	255
Detección de arrugas en laminados de fibra de vidrio y de carbono B. Larrañaga-Valsero, A. Fernández López, A. Güemes	261
Experiencia y proyección de la supervisión de la salud estructural en los aviones no tripulad del INTA	dos
M. Frövel, J.G. Carrión, J.M. Pintado, J. Cabezas	267
Inspección no destructiva de la tolerancia al daño generado por impactos de baja energía d laminados de bioresina reforzada con vidrio antes y después de su inmersión en agua de ma F.R. Valencia, A. Lopez-Arraiza, I.C. Suarez, I.I. Múgica, J. Aurrekoetxea	.e ar 273
Optimización de transductores Phased Array para la inspección de materiales compuestos M. Acebes, D. Flórez, N. Thorpe, M. Aguado	; 279
Inspección automatizada de composite no curado con termografía PPT L. Franco, F. Vidal, A. Selas, R. escolano, P.G. Tahoces	285
Análisis de la señal térmica de defectos en material compuesto en inspecciones no destruc con termografía infrarroja P. Vanagas, P. Usamentiaga, L. Vaga, L. Sága da Ocária	tivas
Caracterización de daños en estructuras aeronáuticas mediante ondas de Lamb A. Lozano Martín, A. Fernández-López, J. García Alonso, M. Iglesias, A. Güemes	291
Evaluación no destructiva mediante ultrasonidos, de defectos presentes en materiales compuestos (CFRP), diseñados con fibras orientadas con distintos ángulos A. Ruíz, M.A. Caminero, G.P. Donoso, T. G. Alvarez-Arenas, M. Sánchez, J.M. Pérez	303
Capacidad de detección de defectos en laminados con atenuadores sónicos embebidos R. Contento, D. Saénz del Castillo, F. Rodríguez	309
Optimización en la inspección del conjunto sección 19 A350XWB mediante ultrasonidos e innovación S. Bermejo González, G. Sánchez Díaz	315
Seguimiento automático de la grieta en el ensayo de GIC R. Olmo, A. Ureña	319
Estudio de la sensibilidad en la detección de distintos modos de fallo de materiales compue de matriz epoxi dopada con nanopartículas de grafeno	estos
M. Sánchez, R. Moriche, S. G. Prolongo, A. Ruiz, A. Ureña	325



Tecnologías y procesos de fabricación de materiales compuestos

Implementación de una metodología para considerar el proceso de inyección en el diseño componentes reforzados con fibra corta	de
B. Araujo Pérez , E. Cañibano Álvarez , C. Maestro Martín , V. Sánchez Gleason	333
Development of high electrical conductivity CFRP laminates with embedded nanoparticle cover airframe electrical functions T. Blanco, R. Ávila, J. Sánchez , S.G. Prolongo, M. Campo, M. Sánchez, A. Jiménez-Suarez, A. Ureña	es to 339
Caracterización de fibras de carbono recuperadas por pirólisis y oxidación controlada de materiales compuestos residuales A. López-Urionabarrenechea, N. Gastelu, I. de Marco, N. González-Blanco, B.M. Caballero, F. A. López	345
Nuevo concepto de integración estructural con Diffusion Bonding M.P. Muñoz, L. Medina Coronado, F. J. Chamorro, B. Fantina	351
Optimización del utillaje para piezas de materiales compuestos P. Nogueroles, A. García, A. Mazarro	357
Automatización de cuadernas prepreg R. Pinillos, V. García, F.J. Chamorro, M. del Arco	363
Multiscale dual phase flow in vacuum infusion J. Vila, C. González, F. Sket, J. Llorca	369
Influencia de la cadencia del tiempo de exposición en las propiedades interlaminares de un compuesto curado mediante radiación ultravioleta I. Tena, M. Sarrionandia, J. Aurrekoetxea, J. Torre	375
Influencia del ligante en la permeabilidad y la compactación en tejidos biaxiales de fibra de carbono M. Baskaran, I. Ortiz de Mendibil, M. Mateos, L. Aretxabaleta, J. Aurrekoetxea	381
Simulación del problema de transferencia de calor en procesos de laminación y consolidac in-situ con materiales termoplásticos reforzados. M.I. Martín, F. Rodríguez, A. Fernández-López, J. Sánchez	ción 387
Aplicación de materiales fuera de autoclave para estructuras secundarias cocuradas J. R. Lozano, M.P. Múñoz, S. Romero, F.R. Lence	393
Curado infrarrojo de laminados epoxy/fibra de carbono para automoción I. Sáenz-Domínguez, I. Tena, M. Sarrionandia, J. Aurrekoetxea	399
Desarrollo del proceso de laminación automática con consolidación "in-situ" en compuest de matriz termoplástica y su aplicación a cuadernas de avión M. Zuazo, K. Fernandez, E. Lorenzo-Villafranca, F. Rodriguez-Lence	os 405
INDUSTRUSIÓ: Flexibilidad y eficiencia en el proceso de pultrusion termoplástica media la introducción de una tejedora y un sistema de calentamiento por ultrasonidos M.E. Rodríguez	nte 411



481

Fabricación rápida y eficiente de componentes en composite mediante tecnologías y equipamiento de baja inversión	
R. Mezzacasa, M. Segura, X. Irastorza	417
Aplicación del proceso de fabricación con útiles de curado por fuera de bolsa de vacío ('bolsa directa') a los larguerillos de un ala A Pérez I Jordán X Míguez A Gordo I. Álvarez	423
A. Terez, J. Jordan, T. Miguez, A. Gordo, L. Alvarez	
Automatización de procesos de fabricación de materiales compuestos usando fibra de ca seca y su industrialización (AFIS)	rbono
P. Tabarés, F. J Chamorro, J. Cuenca	429
Simulación de la generación de tensiones y deformaciones en procesos de transformación de materiales compuestos	1
A. Chiminelli, D. Fernando, M. Lizaranzu, M.A. Jiménez, M. Laspalas	435
Fabricación, transformación y aplicaciones del SMC (Sheet Moulding Compound) J. Bosacoma, R. Sitjà	441
Application of predictive numerical methods to improve manufacturing processes for Aero-structures	
R. Barbero, J.I. González, E. Escudero, R. Ruíz	447
Manufacturing of a composite cryogenic tank structure for european future launchers M.J. Aparicio, V. Díaz	453
High speed Reactive Resin Transfer Molding (RTM) process simulation for mass product of Automotive structural composite parts	tion
M. Imbert	459
Industrialización de componentes de aeroestructuras en composite de fibra de carbono p líquida para alta cadencia.	oor vía
J. L. León	465
Development of CNT doped reinforced aircraft composite parts and associated tooling, the Liquid Resin Infusion method	using
D. Claret, J. Texeidor, E, Karachalios, D. Habas, S.G. Prolongo, J. Rams, A. Ureña	471
Innovaciones en encintado automático para el A 350X W/R	
J. Martin, A. García	475
Press forming technique evolution and its impact in the present and in the future of prep parts manufacturing	oreg

R. Pinillos, A. Martinez, A. Perez



Vacuum bag leakage detection by helium means Y. Míguez, A. Pérez, J. Jordán, G. Galera, L. Álvarez-Antoñón, A. Gordo	487
HiTape°: A new efficient composite technology for primary aircraft structures H. Girardy, J.M Beraud	491

Materiales compuestos de matriz cerámica **Y CEMENTICIA**

Utilización de fibras de neumático fuera de uso en composites con base cemento activado alcalinamente E. Gudiel, J. Paya, J. Monzó, V. Borrachero, N. Bouzón.	49 7
Caracterización físico-mecánica de materiales compuestos de matriz cementicia con aligerantes de construcción T. V. Esquerdo Lloret, J. Carbajo San Martín, J. Ramis Soriano, A.V. Nadal-Gisbert, M.A. Peydro-Rasero	503
Caracterización físico-mecánica de materiales compuestos de matriz yesosa reforzada con fibras poliméricas C. Puchades Gonzalez, A.V. Nadal-Gisbert, O. Gutiérrez Moscardó, E. Fages Santana	509
Propiedades mecánicas de escayolas reforzadas con fibras sintéticas, recicladas y naturales A.V. Nadal-Gisbert, J.M. Gadea, J.E. Crespo, J.G. Segura, E. Juliá, P. Brotons Jover	515
Análisis de la fiabilidad de materiales compuestos de matriz de arcilla cocida con 20% esco de aluminio R. Martín, M. Cisneros, L.E.G. Cambronero, JM Ruiz-Román	ria 521
Composites de vidrio oxicarburo de silicio/carbono M.A. Mazo, A. Tamayo, F. Rubio, J. Rubio	527
Composites de matriz vitrocerámica (LAS) reforzados con SiC para colectores solares de al concentración N. Cornejo, A. Tamayo, M. A. Mazo, L. Pascual, F. Rubio, J. Rubio	ta 533

MATERIALES COMPUESTOS DE MATRIZ METÁLICA

Comportamiento a desgaste y flexión de materiales compuestos de matriz de magnesio reforzados con partículas de SiC

S. García-Rodríguez, A. J. López, J. Rams, B. Torres	541
Recubrimiento anticorrosión por oxidación electrolítica con plasma en materiales c	ompuestos
AZ91/SiCp	

B. Mingo, R. Arrabal, A. Pardo, E. Matykina, M.C.Merino,	
M. Mohedano, A. Rivas	547
Aplicación de las técnicas coloidales al procesamiento de cermets acero/Ti(C,N) en agua	
J. A. Escribano, E. Gordo, A. J. Sanchez-Herencia, B. Ferrari	553

xv



 Fabricación y caracterización de una aleación de aluminio Al-Si7Mg0.3 reforzada con 0.5% peso de nanodiamantes obtenidos por el proceso de síntesis por detonación P. Egizabal. M. Merchán. M. García de Cortazar. I. Vicario, I. Crespo. 	6 en
V. A. Popov	559
Estudio de fatiga térmica de cermets base hierro M. Alonso, A. Jiménez-Suárez, P. Alvaredo, E. Gordo	565
Estudio de la intercara en materiales compuestos tipo cermet para el diseño de matrices metálicas alternativas P. Alvaredo, E. Macía, E. Gordo	571
Scaffolds de Ti reforzados por dispersión de Ti3SiC2 mediante la espumación directa de u policarbosilano en una suspensión de TiH2 E. Molero, A. J. Sánchez-Herencia, B. Ferrari, E. Gordo, P. Colombo	n 577
Estudio de la soldabilidad de un material compuesto de matriz de aluminio (Al-MMC) reforzado con partículas de B4C mediante el proceso de FSW (Friction Stir Welding) R. Acuña, M.J. Cristóbal, G. Pena, D. Verdera	583
Recubrimientos de Al-SiCp sobre ZE41 mediante láser cladding M.D. Escalera, A. Riquelme, P. Rodrigo, J. Rams	589
Microestructura y resistencia superficial de recubrimientos Al-SiCp sobre AA6082. A. Riquelme, P. Rodrigo, M.D. Escalera, J. Rams	595
 Fabricación de recubrimientos de Al, AlSi, Al-SiCp y AlSi-SiCp sobre la aleación de magne AZ91 por HVOF. Optimización de las variables de proyección y su influencia en el comportamiento a corrosión B. Torres, A. J. López, S. García-Rodríguez C. Taltavull, E. Otero, J. Rams 	esio 601
 Fabricación por aleación mecánica de un material compuesto de matriz AA6005A reforza con TiC nanométrico. Determinación preliminar de los parámetros de molienda C.M. Abreu, M. Cabeza, I. Feijoó, P. Merino, G. Pena, M.C. Pérez, S. Cruz, P. Rey 	da 607
 Comportamiento tribológico de materiales compuestos AZ91/SiCp con recubrimientos cerámicos B. Mingo, R. Arrabal, A. Pardo, E. Matykina, M.C.Merino, M. Mohedano, A. Rivas 	613
Diseño de materiales compuestos para control térmico: aluminio reforzado con mezclas bimodales de partículas que contienen diamante J.M. Molina-Jordá	619
Desgaste de aleaciones de aluminio y materiales compuestos de matriz de aluminio L.M. Laorden, J. Rams, P. Rodrigo	625
Comportamiento a corrosión de recubrimientos láser cladding de Al-SiCp sobre ZE41 P. Rodrigo, A. Riquelme, M.D. Escalera, J. Rams	631
Desarrollo de uniones estructurales por soldadura fuerte entre composites de W-SiC y EUROFER para el futuro reactor nuclear de fusión DEMO J. de Prado, M. Sánchez, A. Ureña	637



Materiales compuestos de matriz polimérica

Conductive epoxy foams M. Martin-Gallego, J.M. Vázquez, V. Yuste-Sánchez, M.A. López-Manchado, R. Verdejo	645
Caracterización mediante técnicas de análisis térmico avanzado de materiales compuesto termoestables y termoplásticos C. Gracia-Fernández	6 49
Composites termoplásticos de fibra continua obtenidos mediante T-RTM A. de la Calle, S. García-Arrieta, C. Elizetxea	655
Reducción de peso en automoción mediante un polipropileno espumable de Repsol B. Herrero de la Fuente	661
Métodos de caracterización de corte de una placa de material compuesto de fibra de carbo preimpregnada con resina epóxica, en laminado unidireccional. M. Siqueiros Hernández, V. Nuño-Moreno, I. Mendoza-Muñoz	ono 667
 Fabricación y caracterización de paneles sándwich polipropileno/polipropileno autoreforz M. Sánchez-Soto, T. Abt, M.Ll. Maspoch, J. I. Múgica, J.Aurrekoetxea, M.V. Candal, C. Almonacid 	ado 673
Análisis y caracterización mecánica de nueva resina vinilester-poliuretano en laminados o gramaje con vidrio E, para su utilización en estructuras de edificación A. Navarro, F. Segovia, O. Sahuquillo	de alto 679
Determinación de contracción de curado y punto de gelificación en preimpregnados termoestables M.R. Martínez-Miranda, M.R. Gude	685
Comparación entre el curado ultravioleta y el infrarrojo I. Tena, I. Sáenz-Domínguez, M. Sarrionandia, J. Aurrekoetxea	691
Activación superficial con tecnología láser de composites de fibra de carbono y benzoxazi en aplicaciones de encolado M.A. Rodríguez Chacón, R. Páez Vera, F.J. Botana Pedemonte, L. González Rovira, M. Botana Galvín	.na 69 7
Thermoplastic blend with Low Melting Point to replace PEEK in aeronautic composites A. Lagraña, T.García, M.E. Rodriguez	703
Propiedades de un estratificado de resina modacrilica/FV, en función del refuerzo y del postcurado A. Valea, F.J. Juanes, M.L González, A. Eceiza, M.A. Corcuera	709
Estudio de la degradación de materiales compuestos de matriz polimérica mediante termogravimetría N. Salmerón, I. Martín, V. García-Martínez, M.R. Gude	715
Desarrollo de nuevos materiales para la unión de ligamentos al hueso J.M. Ferri, N. Montanes, M.D. Samper, D. García-Sanoguera, O. Fenollar	721



Estudio del comportamiento mecánico, térmico y morfológico de blends biodegradables de PHB/PCL

D. Garcia-Garcia, A. Carbonell-Verdu, V. Fombuena, N. Montanes,	
D. García-Sanoguera	727

MATERIALES COMPUESTOS MULTIFUNCIONALES

Integración de nanotubos de carbono para mejorar la conductividad eléctrica en estructuras de composite

I. Gaztelumendi, M. Chapartegui, R. Seddon, S. Flórez, F. Pons, J. Cinquin	735
Híbrido de nanotubos de carbono verticalmente alineados y película de carbono y su pote uso en materiales compuestos	ncial
P. Romero, R. Oro, M. Campos, J.M. Torralba, R. Guzman de Villoria	741
Electrically conducting polymer nanostructures confined in anodized aluminium oxide templates	747
	/ 1/
A. Valea, V. García, I.J. Oleagordía, M.L González	753
Desarrollo de pinturas conductoras mediante la nanotecnología G. Gutiérrez Somavilla, A. Yedra Martínez, C. Manteca Martínez, L. Soriano Martín y M. González Barriuso	759
Control de movimientos en vigas adaptativas de sección cajón de tipo laminado E. Rivas, E. Barbero	765
Influence of carbon nanotubes dispersion in the processing and performance properties o Impregnated materials for space applications S.P. Fernandes-Silva, J. Prudêncio, M. Torres, J. Sottomavor, N. Rocha	f pre-
Composites vidrio-nanofibra de carbono crecida in situ. Propiedades mecánicas, térmicas eléctricas M.A. Mazo, J. Sanguino, A. Tamayo, J. L. Oteo, J. Rubio	y 777
Carbon nanotubes for assessing the structural integrity of composite bonded joints with f adhesives C. García Nieto, M. Sánchez, I. Rams, A. Ureña	ilm 783
Viabilidad industrial y tecnológica de los materiales compuestos nanorreforzados con grat como materiales de interfaz térmica A. Jiménez-Suárez, R. Moriche, A. Gordón, A. Ureña	feno 789
Multifunctional façades of reduced thickness for fast and cost-effective retrofitting M. Redondo-Ruiz, J. Martinez, L.A. Pineda	795
Posibles sinergias de la adición simultánea de CNT y GNP en matrices epoxi con propósit multifuncionales A. Jiménez-Suárez, M. Campo, R. Moriche, S.G.Prolongo, M. Sánchez,	os
A. Ureña	801



Effect of graphene oxide in the improvement of the delamination resistance of vacuum infusion processed carbon fiber composites

G. Ramos-Ferná	ndez, M. Muñoz, J.C. García, I. Rodríguez-Pastor,
I. Martín-Gullór	L L

Efecto de la estructura y morfología del grafeno sobre las propiedades de nanocompuestos de resina epoxi

J.M. Vazquez Moreno, R. Verdejo, M.A. Lopez-Manchado, C. Botas, P. Álvarez,	
P. Blanco, M. Grande, R. Menéndez	813

MATERIALES COMPUESTOS NANORREFORZADOS

A model for the enhancement of Young's modulus of macroscopic carbon nanotube fibers v polymer infiltration	via
B. Mas, J.J. Vilatela	821
Estudio de la cinética de infiltración de brea de mesofase dopada y no dopada con nanopartículas de TiC en preformas porosas L.S. Monllor, J.M. Molina-Jordá	827
Mecanismos de adhesión y comportamiento mecánico de materiales híbridos reforzados co grafeno y microesferas huecas de vidrio C. Alía, L. García Guijarro, R. Ocaña, JM. Arenas, JJ. Narbón, JC. Suarez, P. Pinilla	on 833
Effect of graphite nanoplates (GNP) and carbon nanotubes (CNT) on polypropylene compos L.C. Herrera-Ramírez, P. Castell, J.P. Fernández-Blázquez, A. Fernández, R. Guzmán de Villoria	sites 839
Distribución del nano-refuerzo y control del peso molecular en nano-compuestos de poliet mediante polimerización in-situ con catálisis metalocénica M. Herrero, K. Nuñez, R. Gallego, J. M. Pastor, J. C. Merino	ileno 843
Dispersión y caracterización de una resina benzoxacina nanorreforzada con grafeno V. García, M. R. Gude, A. Ureña	849
Obtención de un material poroso base α-alúmina a partir de formiato de aluminio S. Y. Reyes-López, E. A. Cabrera-Ontiveras	855
Un novedoso mecanismo del grafeno como nanorrefuerzo de matrices poliméricas hidrofíl A. Flores, F. Ania, H. J. Salavagione, G. Martínez, G. Ellis, M. A. Gómez-Fatou	icas 861
Diferentes rutas de procesado para reforzar poliuretanos con grafeno I. Navarro-Baena, L. Peponi, J.M. Kenny	867
Deposición por vía electroquímica de nanorrefuerzos de carbono sobre fibra de carbono M. Campo, A. Jiménez-Suarez, J. Calvo, A. Ureña	873
Efecto combinado de grafeno y nanotubos de carbono en las propiedades de resinas dopada S. Flórez, I.Gaztelumendi, MG. Prolongo, C. Salom, R.M. Masegosa, A. Güemes, R. Moriche, A. Jiménez-Suárez, M. Sánchez, M. Campo, S.G. Prolongo, A. Ureña	879
Aplicación de materiales reforzados con nanopartículas de carbono como sensores de deformaciones superficiales R. Moriche, M. Sánchez, A. Jiménez-Suárez, S.G. Prolongo, A. Ureña	885

807



Estudio de la degradación en ambientes marinos de probetas de adhesivo acrílico reforzado diferentes concentraciones de grafeno y fibra de vidrio	con
C. Alía, A. González Luengos, R. Ocaña, JM Arenas Reina, JJ Narbón	891
Mejora de la estabilidad térmica del ácido poliláctico mediante dispersión de nanoarcillas modificadas E Carrasco II Bou O.O. Santana M.A. Sánchez-Soto I. Cailloux	
M.Ll. Maspoch	89 7
Materiales compuestos nanorreforzados base epoxi con propiedades modificadas mediante adición de grafeno	la
M. Sacristán, P. Martín, S. Ojeda, A. Jiménez-Suárez, A. Ureña	903
Influencia de nanoláminas de grafeno en el curado y propiedades mecánicas de nanocompuestos grafeno/epoxi	
C. Salom, M. G. Prolongo, C. Arribas, R. M. Masegosa, M. Sánchez-Cabezudo, S.G. Prolongo	909
Nanocompuestos de grafeno funcionalizado- nanotubos de carbono/epoxi: curado y propiedades dinámico-mecánicas M.G. Prolongo, C. Salom, R.M. Masegosa, M. Sánchez-Cabezudo, S.G. Prolongo,	
R. Moriche, A. Ureña	915
Envejecimiento hidrotérmico en nanocompuestos epoxi/organoarcilla	
A. Gómez, M.A. García del Cid, M.G. Prolongo, C. Salom, R.M. Masegosa	921
Grafeno superficial en aleaciones de magnesio S. García-Gómez, A. Jiménez-Suárez, M. Campo, B. Torres, J. Rams, A. Ureña	927
Comportamiento tribológico de nanocomposites de matriz epoxi con grafeno M. Campo, A. Jiménez-Suarez, F. Rionegro, A. Ureña	933
Efecto del grafeno y nanotubos de carbono en el comportamiento reológico, térmico y eléct de resinas termoestables	rico
M.R. Gude, S. Florez, I. Gaztelumendi, S.G. Prolongo, A. Ureña	939

Modelado multiescala y diseño estructural

Análisis de la evolución del daño en placas de tipo laminado con un agujero M.M. Moure, S. Sánchez-Sáez, S.K. García-Castillo, E. Barbero, F. Otero,	
E.J. Barbero	947
Numerical simulation of bird strike loading on aircraft composite structures F. Martin de la Escalera, J.R. Sainz de Aja, Y. Essa	953
Resultados semi-analíticos de tensiones no regularizadas en barras curvas de material compuesto usando un desarrollo en serie de funciones monomiales J.M. González-Cantero, E. Graciani, F. Paris, D. Meizoso-Latova, J.A. Rodríguez-Sánchez	959
A model for the generation of the geometrical meso-structure of a triaxially braided A. García-Carpintero, J. Xu, C.S. Lopes, C. González	965
Modelado del comportamiento a compresión de tejidos NCF para automoción L. Aretxabaleta, M. Baskaran, A. Aizpuru, M. Mateos, J. Aurrekoetxea	971



Análisis de postpandeo de un panel rigidizado de material compuesto mediante técnicas modelado multi-global-local incluyendo daño interlaminar	de
J J. Reinoso, A. Blázquez, F. París	977
Stress analysis of finite anisotropic plates with cutouts under displacement boundary conditions	
D. Pastorino, A. Blázquez, B. López, E. Correa, F. París, A. Montes	983
Hysteretic transverse shear behaviour of fibre-reinforced woven composites	
M. Mateos, L. Aretxabaleta, L. Gornet, P. Rozycki	989
Homogenización termo-mecánica de materiales compuestos	007
5. Zagni, A. Martinez, K. Kossi, 5. Oller	995

Materiales compuestos con fibras o/y matrices naturales

La nanocelulosa como material potenciador de la absorción sonora J. Alba, R. del Rey, M. Delgado Aguilar, P. Mutge	1003
Influencia del tratamiento de plasma en la adhesión entre una matriz polimérica y fibras naturales	1000
D. Enciso, J. Adenojar, M.A. Martinez	1009
 Proceso de manufactura y caracterización de un compuesto hibrido fibras de henequén y vidrio – epoxi para uso estructural U. Barragán, A. Pozo, A. Fernández-López, A.Güemes, O. Jiménez 	1015
Caracterización mecánica de biocomposites reforzados con distintas variedades de lino procesados mediante infusión	1001
N. Soriano, S. Fita, I. Koig, C. Sanz, F. Marti,	1021
Obtención y medida de propiedades de un composite de PP reforzado con harina de made A. Valea, H. Etxebarria, F.J. Juanes, M.L González, A. Eceiza, M.A. Corcuera	era 1027
La madera termotratada como material compuesto. Relación propiedades mecánicas estructura.	
R. Llano-Ponte, R. Herrera, J. Labidi	1033
Propiedades a tracción y flexión de materiales compuestos reforzados con fibras de Coper varev	nicia
D. Blanco, J.A. Mayugo, Y. Batista, A.T. Pérez-Rodríguez	1039
Fabricación de WPCs (Wood Plastic Composites) basados en una matriz polimérica natur ácido poliláctico (PLA) y un refuerzo de cáscara de avellana	ral de
J. Balart, L. Sánchez, T. Boronat, V. Fombuena, D. García-García	1045
Caracterización fisicoquímica y mecánicas de fibras naturales colombianas como alternat refuerzo en materiales biocompuestos	tiva de
W. Mora, B. Ramón, A. Villamizar	1051
Características mecánicas de materiales compuestos con fibras de posidonia oceánica. A. Carbonell-Verdu, M.D. Samper, O. Fenollar, J.M. Ferri, N. Montanes	1057
Thermosetting composite 50% bio-based reinforced with panocellulose films (MEC)	
M. Redondo, J. Martinez, L.A. Pineda, A. Tejado, J. Hidalgo, G. Siqueira	1063



Comportamiento de materiales compuestos: propiedades mecánicas y físicas

Estudio del comportamiento pseudodúctil de composites unidireccionales híbridos media modelos analíticos de fragmentación	ante
J.D. Vanegas-Jaramillo, J. Costa, A. Turon, J. Mayugo, L.J. Cruz, K. Muñoz	1071
Study of the influence of a nearby fibre on the interface crack growth under transverse compression	1055
C. Sandino, E. Correa, F. Paris	1077
Modificación de la resistencia en impacto de una resina epoxídica por adición de caucho desvulcanizado A Valea V Pérez EL Juanes M L González A Eceiza M A Corcuera	1083
Encavas de microflevién en el SEM de elecciones de eluminie y meterioles compuestes de	1005
matriz de aluminio L.M. Laorden, J. Rams, P. Rodrigo	1089
Determinación de las propiedades mecánicas del biocomposite fibra de esparto / PLA A. Pozo Morales, A. Fernández López, Verónica Carcelén, A. Güemes Gordo, T. Rohr	1095
Caracterización y análisis del modo de fallo de materiales compuestos reforzados con fibr sometidos a impacto y flexión M.A. Caminero, G.P. Rodríguez, V. Muñoz, A. Romero, J.L. Martínez, M.C. Serna, J.J. López	as 1101
Comportamiento a fatiga de uniones soldadas de termoplásticos reforzados M. Cañas, I.F. Villegas, J. Cañas, F. París	1107
Testing of fibre reinforced composites R. Strehle, H. Fahrenholz	1113
Comportamiento a fatiga en modo mixto I/II de materiales compuestos epoxi-carbono. C. Rocandio, J. Viña, V.Mollón, A.Argüelles, J.Bonhomme	1117
Ensayo ADCB para el estudio del fenómeno deslaminación a fatiga de compuestos carbor epoxi bajo modo mixto I/II de fractura S. Rubiera, A. Argüelles, I. Viña, J. Viña, L. Chacón	10 1123
Impactos de hielo sobre laminados de carbono / epoxi a alta velocidad J. Pernas-Sánchez, J.A. Artero-Guerrero, D. Varas, J. López-Puente	1129
Estudio numérico experimental de la influencia de la velocidad de carga en el comportam a fractura en modo I de laminados de fibra de carbono H. Zabala, L. Aretxabaleta, G. Castillo	iento
Efecto de sensibilidad inversa a entalla en un nonwoven de polipropileno A. Ridruejo, R. Rubera, C. González, J. Llorca	1100
Influencia del espesor en el rango de aplicación de un útil CAI desarrollado para laminado delgados	os
M. Remacha, B. López-Romano, E. Barbero, S. Sánchez-Sáez	1147
Determinación de curvas de resistencia en el ensayo DCB sin mediciones ópticas J. de Gracia, A. Boyano, A. Arrese, F. Mujika	1153



Efectos higrotérmicos en la tenacidad de la fractura intra y translaminar L. Marín, D. Trias, P. Maimí, E. V. González, G. Guillamet	1159
Comparación experimental de la tenacidad a fractura transversal de laminados unidireccionales correspondientes al crecimiento longitudinal o transversal de grietas F. Cepero, I.G. García, J. Justo, V. Mantič, F. París, A. Barroso	1165
Estudio experimental de placas preconformadas en postpandeo R. Roig, J. Justo, A. Blázquez, F. París	1171
Estudio de despegues entre fibra y matriz en un material compuesto usando una subrutin usuario UMAT	a de
Análisis del ensayo de tracción oblicua de laminados mediante el método de las fuerzas I. Adarraga, N. Insausti, J. Urruzola, F. Mujika	1177
Análisis de una configuración FEF(ENF) con un rodillo insertado para promover modo m I/II de fractura interlaminar A. Boyano, J. de Gracia, A. Arrese, F. Mujika, J. Bonhomme, V. Mollón	nixto 1189
Caracterización de elementos de protección de composites mediante análisis extensiomé M.A. Rodríguez Chacón, P. Astola González, R. Páez Vera, F.J. Botana Pedemonte, L. González Rovira	trico 1195
Estudio experimental de fallo de laminados y comparación con predicciones de criterios M. L. Velasco, J.C. Marín, F. París	1201
Aplicación de la integral J para determinar la tenacidad a la fractura en modo II mediante ensayo C-ELS <u>M. Pérez, J. Renart, C. Sarrado, A. Turon, J. Costa, A. Rodríguez-Bellido</u>	el 1207
Obtención de curvas continuas de crecimiento de grieta en ensayos ENF a fatiga mediant determinación de la flexibilidad en tiempo real L. Carreras, J. Renart, J. Costa, A. Turon	e la 1213
Comportamiento mecánico de hormigones reforzados con fibra de vidrio tipo AR A. Argüelles, F. López-Gayarre, S. Rubiera, J. Viña, L. Chacón	1219
Comparación del método de partición local y métodos numéricos y empíricos en laminad asimétricos	los

J. Bonhomme, V. Mollón, J. Viña, A. Argüelles 1225

Nuevo método de ensayo para el estudio de la deslaminacion estática en modo III de un compuesto de fibra de carbono

A. López-Menéndez, J. Viña, V. Mollón, A. Argüelles, J. Bo	nhomme 1231
--	-------------

Análisis por MEF y fractográfico de la influencia del tamaño de grieta en la deslaminación de materiales compuestos en modo III

J. Bonhomme, V. Mollón, J. Viña, A. Argüelles	1237
J. Domonime, V. Monon, J. Vina, A. Arguenes	125



Reparaciones y uniones adhesivas

 Adhesive behaviour of CFRP panels manufactured by RTM, woven and unidirectional tap after UV laser processing superficial activation M. Botana-Galvin, J. Botana, L. González-Rovira, M. Rodríguez-Chacón, R. Páez-Vera 	e 1245
Protections in carbon fiber parts. Structural repairs in aeronautical industry A. Lavia, M. García-Rubio	1251
Understanding damage formation in sking-stiffener debond specimens in view of autonon repair solutions	nous
A plicabilidad de los modelos enelíticos evistentes pero prodecia la retura de uniones edha	1237
 Apricabilidad de los modelos analíticos existentes para predecir la rotura de uniones adnes tanto flexibles como rígidas. M. Cabello, F. Martínez, A. Cenitagoya, J. Zurbitu, J. Renart, A. Turon 	1263
Influencia de la geometría de adherentes y adhesivo en el comportamiento de uniones adhesivas a solape simple en laminados	1260
E. M. Moya, L. M. Fernandez-Canadas, I. Ivanez, S.K. Garcia-Castillo	1269
Modelización de reparaciones adhesivas de laminados de pequeño espesor de material compuesto	
L.M. Fernández-Cañadas, E.M. Moya-Sanz, I. Iváñez, S. Sánchez-Sáez	1275
Determinación de la resistencia a tracción y a cortadura de uniones bimateriales en materi compuestos	iales
A. Barroso, V. Mantić, F. Paris	1281
Caracterización del efecto de los grosores de adherente y adhesivo en la fractura de uniones	
C. Sarrado, A. Turon, J. Costa, J. Renart	1287
Effect of the aging of the repair materials and the humidity in the substrate on the fracture toughness of co-bonded adhesive joints	e
J.Renart, A. Rodríguez-Bellido, J. Costa, D. Piedrafita	1293
Desarrollo de parches de composite pre-fabricados para la reparación y refuerzo de estruc navales	turas
L. Mera, R. de la Mano, P. Yarza, E. Rodríguez	1299
Optimización del proceso de soldadura por ultrasonidos CF-PEEK L. Blanco, F. Sacchetti, W. Grouter, E. Rodríguez	1305
Optimización de uniones copegadas/cocuradas mediante simulación por elementos finito A. Diaz, I. Cotelo	s 1311
Caracterización de uniones material compuesto-hormigón mediante ensayos de pelado, tracción plana y cortadura	
M. J. Mesa, J. Naranjo, M. Macías, R. León, J. Justo, A. Blázquez, F. París, J. Cañas, S. Escriba	1315



Resúmenes

Materiales compuestos sustitutivos de la piedra natural. Propiedades y prestaciones J. Caro	1323
Aplicación de técnicas de digitalización 3D sin contacto para el estudio del daño provoca impactos de baja energía en biocomposites reforzados con fibras naturales F.R. Valencia, A. Lopez-Arraiza,	do por 1324
Development of semicured composite parts for highly integrated manufacturing process V. Martínez, J.L. Jiménez, C. González, V. García-Solares, R. Pinillos, P. Muñoz	1325
Cáscaras estructurales en la construcción de geometrías complejas, manufacturadas con composites tejidos tridimensionalmente S. Palacios, J. Anaya	1326
Extrinsic and intrinsic glass- ceramic composites J.M. Rincón	1327
Estudio de la reciclabilidad de composites de fibra de vidrio fabricados por el proceso de polimerización in situ de la ε-caprolactama. X. Molina, A. de la Calle, C. Elizetxea, M. Corcuera, A. Eceiza	1328
Estudio del comportamiento elástico de material compuesto por láminas de material reci de neumáticos fuera de uso (NFU's) J. E. Crespo Amorós, A. Nadal Gisbert, J. Segura Alcaraz, M. C. Puchades González	clado 1329
Pyrolytic graphite for composite thermal links M.J. Aparicio, C. Smartín, M. Perellón	1330
Respuesta a impacto de un Laminado Fibra Metal de matriz termoplástica fabricado por v líquida I. Ortiz de Mendibil, L. Aretxabaleta, J. Aurrekoetxea	vía 1331







CONFERENCIAS PLENARIAS





Desarrollo de los materiales compuestos en Airbus DS España

A. Barrio Cárdaba Head of Transport Aircraft Design Office, Airbus Defence and Space

RESUMEN

El presente trabajo es un resumen del uso de los materiales compuestos en la industria aeronáutica española, en particular, dentro de los programas en los que han participado las empresas encuadradas actualmente en AIRBUS DEFENCE & SPACE y en especial se detalla el uso de estos materiales en el avión A400M. También se da una visión de futuro del uso de estos materiales en el mismo campo

PALABRAS CLAVE: Materiales compuestos, fabricación, diseño, A400M

1. INTRODUCCIÓN

El uso de los materiales compuestos en la industria de aviación española se origina a finales de los años 70 con el desarrollo de esa tecnología en la empresa CASA en sus programas de los aviones C-101 y C-212. Los primeros usos se limitaron a elementos de estructura secundaria pero muy pronto, tras la adhesión de CASA al consorcio AIRBUS, el desarrollo de esta tecnología se aceleró de una forma muy notable con el diseño y producción de los estabilizadores horizontales y timones de los A310 y A320.

Este empujón permitió a CASA el desarrollo de nuevas tecnologías de fabricación y su uso en programas de cooperación internacional como el SAAB-2000, Eurofighter, Ariane V, Dassault F7X o Dornier 728. Se incorporaron nuevas tecnologías de producción automática como Automatic Tape Layup (ATL), Fiber Placement (FP), Resin Transer Moulding (RTM), usando materiales más avanzados y usados de una forma más eficiente.

El resultado es en la actualidad una posición de vanguardia mundial en el campo de diseño, certificación y fabricación de estructuras aeronáuticas avanzadas en material compuesto.

2. DESARROLLO HISTORICO

El uso de los materiales compuestos en el campo aeronáutico se inicia en España bajo el paraguas de la antigua CASA en el programa C-101 en ciertos elementos de estructura secundaria. Muy pronto tras la incorporación al consorcio europeo AIRBUS, CASA se hace cargo del timón metálico del A310 que en la versión -300 se rediseña en material



compuesto en sándwich de fibra de carbono junto con las puertas del tren de morro.

A mediados de los años 80 y dentro del programa A320, el mayor éxito de ventas de AIRBUS en la actualidad, CASA se hace cargo del diseño, certificación y producción del estabilizador horizontal completo. Este elemento diseñado enteramente en España, incluye la fabricación modular en laminado sólido en cinta y tejido, incluso los herrajes del estabilizador y timones son enteramente en fibra de carbono laminado sólido, y timones en sándwich. Esta estructura se certifica en 1988 siendo una de las primeras estructuras primarias en fibra de carbono en que se consigue dicha certificación en el mundo.

Tras este éxito se sigue mejorando y desarrollando la tecnología con el diseño y producción del estabilizador de la familiar A330/340 que incluye por primera vez un tanque de combustible integral en fibra de carbono y el uso de tecnología ATL en la fabricación de la piel co-curada a los larguerillos y en las almas de los largueros. Tras su certificación en 1992 se desarrolló la tecnología de revestimientos co-pegados también fabricados en tecnología ATL tanto para el ala del avión EF-2000 como para el estabilizador horizontal del la versión -500/600 del A340 de Airbus.

En paralelo para los aviones de transporte militar CN-235 y C-295 se diseñaron y fabricaron desde mediados de los años 80 diversos elementos estructurales, primero con el uso del Kevlar y luego en fibra de carbono, tales como flaps, alerones o el timón de dirección y las carenas ala-fuselaje, trampas de tren y capots y paneles de la góndola motor.

También en otros programas de colaboración internacional se diseñaron y fabricaron elementos en fibra de carbono para el ala y góndola del SAAB-2000, timón de altura para Mc Douglas en el MD-11 o empenajes y elementos del ala del primer prototipo del Fairchild-Dornier FD-728 y se fabricaron (y se siguen fabricando) bajo subcontratación diversas estructuras para Boeing como flaps o alerones del B-737, B-767 o B-777.

Ya a principios de los años 2000, se empezó una nueva línea de negocio con el diseño y fabricación de los capots de motor de los aviones A-340-500/600 y luego de los A380 usando para ellos la nueva tecnología de colocación de mechas de fibra de carbono mediante la tecnología de Fiber Placement en la nueva planta de Airbus DS en El Puerto de Sta María. Actualmente también se está en la fase final de desarrollo y certificación de los nuevos capots de motor para la familia de los AIRBUS A320 NEO equipados con motor LEAP-X.

También en el año 2006 se certificó el estabilizador horizontal del más reciente avión de negocios de Dassault, el F7X (actualmente en proceso de pruebas y certificación su nueva versión F8X). Este elemento se diseñó y se fabrica en su totalidad por Airbus DS también en método modular con tecnología ATL en fibra de carbono e incorpora por primera vez un borde de ataque integral en RTM de fibra de carbono.

En paralelo a estos programas de serie se desarrollaron una serie de proyectos tecnológicos con el fin de mejorar las capacidades de diseño y producción como fueron el precursor del cajón de torsión del estabilizador horizontal del Airbus A380 (programa



Grandes Superficies Sustentadoras, GSS), fuselaje en FP y sándwich del programa ALCAS, fabricación de varios mamparos de presión en FP y elementos de bismaleimida (BMI) junto con CASA-Espacio, nuevos procesos de integración de los elementos de los capots motor usando procesos de RTM e inyección, desarrollo y uso de nuevos materiales de módulo intermedio, termoplásticos, diseño, fabricación y puesta en vuelo del UAV Atlante, etc.



Fig. 1. Revestimiento inferior del Estabilizador Horizontal del A330/340-200/300



Fig. 2. Puertas capots de las góndolas del A340-600 (izda) y A380 (dcha)



3. USO DE LOS MATERIALES COMPUESTOS EN EL A400M

En el más moderno y capaz avión de transporte militar, el avión europeo A400M desarrollado por AIRBUS GROUP en los últimos años, el uso de los materiales compuestos se ha extendido de forma notable, siendo usados en diversas estructuras primarias como ala completa, estabilizadores horizontales y verticales completos, portalón trasero de carga, flaps y superfícies de control del ala, capots completos de la góndola motor, diversas carenas del ala y carenas y trampas del tren de aterrizaje.





Fig. 3. Prototipo del A400M y partes estructurales del A400M realizadas en material compuesto

En el diseño y fabricación de estos diversos elementos estructurales se han usado las tecnologías más avanzadas y adecuadas a cada uno de los requerimientos específicos de



cada elemento en especial por supuesto el peso. Se han usado desde tecnologías convencionales estándar como elementos sándwich fabricados de forma manual en FV o FC hasta modernas tecnologías como infusión por LRI, termoplásticos PEEK o *fiber placement* en sándwich.



Fig.4. Tecnologías de producción y materiales usados en los elementos del A400M realizados en material compuesto

La contribución española a estos elementos se centra en el estabilizador horizontal completo, los capots del motor completos, las carenas de *flaps* y elementos del borde de ataque y salida del estabilizador vertical.

4. DESARROLLOS Y USOS FUTUROS

Para el futuro, AIRBUS Group y en particular AIRBUS DEFENCE & SPACE está desarrollando las tecnologías necesarias para implementar nuevos procesos de producción enfocadas a conseguir mayores ratios de producción con una mayor integración de elementos estructurales reduciendo también el coste de producción y montaje, disminuyendo las horas de montaje, número de piezas y tareas de ensamblaje intermedias (sistemas de LRI, infusión, consolidación in situ), nuevos materiales multifuncionales con el fin de mejorar las propiedades mecánicas, electromagnéticas, ruido, termoplásticos fuera de autoclave, protecciones ante impacto, sistemas integrados de monitorización de la "salud" e integridad estructural de los elementos (SHMS), etc.



Además estos programas tecnológicos de desarrollo teniendo hasta el 2020 como horizonte temporal, se orientan hacia la reducción del actual alto consumo energético necesario para producir estas estructuras, yendo hacia el uso de técnicas de consolidación in situ fuera de autoclave procurando a su vez un mayor uso de materiales reciclables como termoplásticos. Un ejemplo de estas tecnologías en desarrollo se ha plasmado en una proa completa del C-295 fabricada en fibra de carbono dentro del programa europeo de desarrollo *Clean Sky 1*.



Fig.5. Proa de C-295 fabricada en fibra de carbono sometida a ensayos estructurales

5. CONCLUSIONES

El desarrollo de las tecnologías de estructuras en material compuesto en AIRBUS DEFENCE & SPACE ha sido siempre una prioridad desde los tiempos de la anterior CASA donde empezó el germen de este proceso. Siempre se ha estado en la vanguardia de estos desarrollos siendo pioneros en muchas tecnologías y procesos aportando innovación en los diversos programas en que se ha participado desde los programas AIRBUS y en los de aviones propios de transporte o aviones de combate.

El futuro se encara en muy buen posición técnica con grandes proyectos e ideas al respecto pero no hay que dejar de desarrollar estas tecnologías, buscar y conseguir ayudas para conseguir mantener este liderazgo.



2-Dimensional composites based on graphene for functional and structural applications

A. Scidà, E. Treossi, N. Mirotta, <u>V. Palermo</u> National Research Council of Italy, CNR-ISOF, Bologna (Italy)

ABSTRACT

Graphene is a robust, flexible, processable sheet of carbon atoms, one-atom thick. Due to its 2-dimensional shape, in graphene each atom is exposed to the external environment and shall interact with a different material at the nanoscale on both faces of the sheet. While the application of graphene multilayers in *structural* composites (e.g. as nano-additive in bulk polymers for mechanics) is already being pursued at industrial level, an even greater impact is expected in *functional* composites, where graphene can act as a conductive, flexible and robust nanoscale scaffold to be complemented with other materials. Graphene surface can be functionalized with organic molecules to tune its optoelectronic properties, for applications in flexible electronics and sensing. Conversely, it can be functionalized with inorganic materials (Fe₂O₃, TiO₂, SiO₂, Au, Sn or Pt nanoparticles, etc.) to act as a highly porous, conductive scaffold in electrodes for batteries and supercapacitors, in catalysts and fuel cells. Overall, the most interesting potential applications of graphene are the ones related to its 2D shape, its large availability in nature, its different possible sources for large scale production, and the huge amount of synthetic tools that we can have ready to use from organic synthesis, to play with graphene and transform it in the way we want.

Keywords: Graphene, composites, nanotechnology.

1. INTRODUCTION

Graphene is a sheet of carbon atoms arranged to form a hexagonal lattice. Each individual sheet is one atom thick (ca. 3.3 Å) but has a huge lateral extension, up to tens of microns, being very flexible but strong (Fig. 1).

Graphite, instead, is composed of many graphene sheets stacked one over the other. It was only in 2004 that two very imaginative scientists, Geim and Novoselov, found a way to produce easily graphene and discovered that the single graphene sheet has very different properties from graphite.

Andrè Geim and his student Konstantin Novoselov were trying in 2004 to get very thin graphite structures. The idea was to compare the properties of thin layers and plates of graphite with those of the carbon nanotubes, already well known. Geim and Novoselov tried to use a very simple but effective method, exfoliation by



adhesive tape, to prepare very thin graphite flakes. They obtained graphene sheets, large enough to be visible optically but only three, two, or even one atom thick. Thanks to the ease of the production method based on tape, they were able to study electrically and systematically single sheets of graphene. [1]



Fig. 1: Graphene sheets, one atom thin but as large as a human hair.

2. WHY GRAPHENE IS SO SPECIAL

Graphite is a good conductor of electric charges, but the way in which the charges flow inside it is fairly conventional, similar to that of metals. If, instead, graphite is exfoliated until you get only few layers, the electrons are forced to move along the monoatomic plane of the graphene sheets. In a single sheet of graphene, the electron motion is practically two-dimensional. The electrons are forced to travel through the lattice of graphene, and this periodic structure influences their properties. The electrons traveling in graphene change their physical behaviour, becoming massless particles similar to neutrinos, but with a charge. This change is not due to some "magic" property of graphene, but simply to the effect of the hexagonal symmetry of its lattice on its electronic energy bands. Electrons in graphene act like ballistic particles, small projectiles that travel for very long distances (on a microscopic scale) without being diverted. The electrons in graphene thus acquire a high mobility, three orders of magnitude greater than that of silicon. The unique behavior of the electrons in graphene allowed immediately to observe interesting quantum phenomena, at room temperature and in samples home-made using adhesive tape.

Although its physical and electronic features were the first to excite scientists, graphene has other exceptional properties. It is highly mechanically stable; a single sheet of graphene, even if being a single atom thick, can be manipulated and deformed, resisting pressure differences up to one atmosphere. It can transport high currents of electrons better than silicon, as already mentioned, and transport heat better than copper. Because of its compact structure it is practically impervious to all gases. Like graphite, it is chemically stable upon exposure to air and light. It can be also chemically functionalized to modify its properties.

Currently, several record-high characteristics have been achieved with graphene, some of them reaching theoretically predicted limits: a charge mobility of $\sim 10^5$ cm² V⁻¹ s⁻¹ at


room temperature and $10^6 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ at 4 K; a Young modulus of 1 TPa and intrinsic strength of 130 GPa. Graphene also has record high thermal conductivity κ (\Box 2000 to ~5300 W m⁻¹ K⁻¹) and can withstand high current densities (million times higher than copper).[2]

The exceptional characteristics of this material make it promising for various applications and, throughout the world, hundreds of research groups are trying to bring this material from the laboratory bench to the development of a new technology and products based on graphene.

Fig. 2a shows the total number of published patents by publication year till 2014 [3] and suggests that patenting in graphene has grown quickly over the period. The UK Intellectual Property Office reports also the applicant country distribution (Fig. 2b) and from this survey it is evident that China and Korea dominate graphene technological sector. The Korean Samsung is the major holder of graphene related patents and several universities both in China and Korea are the top applicants in the field; IBM is the most relevant non-Asian company that also holds numerous patents for inventions related to graphene [3].



Fig. 2: a) Patent publications by publication year. b) Applicant country distribution [3].

For industrial use of graphene and related materials, industries will need large scale and cost-effective production methods, while providing a balance between ease of fabrication and final material quality, defined as on-demand tailored properties according to the final use.

A main advantage of graphene as compared to other nanofillers like carbon nanotubes is that it can be produced in different ways, using *top-down* as well as *bottom-up* approaches.[4]

Bottom-up, Atom-by-atom growth of high quality graphene can be obtained by chemical vapour deposition (CVD) of hydrocarbons on copper or nickel. Wafer scale



production of graphene in this way is now routinely achievable.

Top-down expansion and exfoliation of graphite oxide using thermal shock procedures is an important method used instead in the fabrication of kilograms amounts of graphene powders.[5, 6] Graphene solutions shall instead be obtained by large-scale exfoliation of graphite at low cost, as recently demonstrated by Coleman and co-workers.[7]

In Fig. 3 an overview of the possible application fields for graphene and graphene related materials is shown [2] and here below a brief description of some of these fields is reported.



Fig. 3: Overview of Applications of Graphene in different sectors ranging from conductive inks to chemical sensors, light emitting devices, composites, energy, touch panels and high frequency electronics [2].

3. SOME POSSIBLE APPLICATIONS OF GRAPHENE

3.1. Electronics

The first application studied for graphene was, of course, to take advantage of the enormous mobility of its charge carriers in order to make transistors and microchips faster than silicon, which is the basis of all the existing computers and phones. Charge mobility is in fact the main parameter defining the highest speed at which a transistor shall be operated. Silicon, the workhorse of microelectronic industry, has a charge mobility ~1400 cm²/Vs. Graphene transistors showing a charge mobility up to 10^5 cm²/Vs have been demonstrated at prototype level.

Using graphene, scientists have succeeded in producing single transistor or even simple



circuits capable to operate at high frequencies, even hundreds of gigahertz. Will thus graphene replace silicon, because more fast and powerful? Unfortunately no, for two reasons, one scientific, the other economic. The first reason is that graphene conducts too well both positive and negative electric charges, so it is very difficult to "turn off" a transistor based on graphene using a gate potential. While a silicon transistor can be switched on and off, taking the values of "0" and "1" that are the basis of digital electronics, a graphene transistor can be "strongly switched on" or "weakly switched on". This is a big problem that scientists are trying to solve in various ways, also quite imaginative, as example by cutting small strips of graphene (to confine the transport of electrons and open a bandgap in graphene) or by applying strong electric fields transverse to the graphene plane. The second reason is economic. Even if, in the future, efficient and controllable graphene transistors can be created, it is unlikely that graphene will replace silicon. Silicon technology is sixty years old, highly optimized, and microelectronics industry requires extremely expensive equipment; a single Intel factory can cost as much as the financial budget of a small state.

It is unlikely that the microelectronics industry will dismantle their existing factories based on silicon to venture into a new technology, even if advantageous.

Graphene therefore will not replace silicon. It is more likely, however, that it will be applied for applications impossible with silicon; for example to make electronic devices on flexible and stretchable plastic substrates. Phones, computers and televisions "rollup" are the holy grail of the microelectronics industry. Electronics giants like Samsung, Nokia and LG are investing heavily to develop these products, and have already presented to the public several flexible prototypes. The current materials used for electronics, primarily inorganic materials like silicon, are usually crystalline and brittle, therefore not suitable for this type of applications. Graphene, however, can be bent and stretched without losing its electrical properties, so it is an ideal candidate for the next revolution in electronics.

3.2. Sensors

Graphene, being a monoatomic material, is exposed to the influence of the external environment from both sides of the sheet. The charge transport in a graphene sheet may be influenced by the presence of molecules, radiation, electric charges present on the surface, and this makes it an excellent material for sensors. Recently, as example, Nokia has patented the use of graphene for innovative light sensors, and has also produced a ultrafast water sensor that, by analysing the moisture present in the air that we breathe, can recognize different people by the way whistle. [8]

3.3. Energy storage and conversion

The current lithium-ion batteries, which power most of our computers and cell phones, have electrodes made of carbon, usually graphite. At each cycle of charging, both the electrodes and the electrolyte covering it degrade. After a while, as we all know, the cell is discharged in a short time, and we need to change the battery. Graphene has a high surface area, up to 2600 square meters for a single gram of graphene. Its flexibility, unlike the graphite, allows a faster and easier intercalation of ions from the electrolyte; the high surface area and high electrical conductivity make it a promising material to create new nanotechnological batteries or supercapacitors also for the development of



hybrid cars, long-term cell phones, or flexible devices.

Thanks to their high surface area, mechanical strength, flexibility and chemical versatility, graphene-based nanosheets can be used as ultra-thin scaffolds and combined with other materials to enhance their properties. With this approach we could create 2D composites of GO with inorganic materials such as hematite, [9] or organic conductive polymers. [10, 11]

These composites shall be used to produce metal-free catalysts in fuel cells, exhibiting superior performance to that of platinum-based catalysts; to enhance lithium storage in batteries, yielding capacity values comparable to commercially available batteries; to have photosensors comparable to state-of-the-art inorganic photodetectors based on Silicon, and supercapacitors delivering outstanding volumetric capacitance. For more details see as example our recent reviews.[12, 13]

As example, we have recently demonstrated how organic and inorganic precursors shall be used in an original approach to produce graphene-based electrodes for capacitors, with excellent capacitance stability upon extensive charging/discharging cycles. [14] Electrochemically exfoliated graphene oxide sheets (EGO) are produced using an original setup that allows fast expansion of graphite flakes and efficient exfoliation of expanded graphite *via* an electrochemical route. The sheets are deposited on a sacrificial nickel foam together with an iron hydroxide colloidal precursor (Fig. 4).



Fig. 4: SEM images of: (a) graphene foam (GF), and (c) Fe₂O₃/GF, 1:2 weight ratio. (b and d) are zoom-in of (a) and (c), respectively. (e) Cartoon showing the hierarchical structure of the Fe₂O₃/GF porous layer. From ref. [9].

Calcination treatment simultaneously renders the EGO foam conductive and transforms $Fe(OH)_3$ into hematite (α -Fe₂O₃), yielding a nanoporous Fe₂O₃ layer on the surface of the mesoporous EGO foam, creating an ideal structure for lithium storage. The obtained



graphene/metal oxide hybrid is a continuous, electrically conductive three-dimensional (3D) composite featuring a hierarchical meso-nano porous structure. A systematic study of these composites, varying the Fe₂O₃:EGO ratio, is then performed to maximize their performance as nanostructured electrodes in standard coin cell batteries.

These and other similar results indicate that, besides working as the active electrode, graphene-based foams can act as a flexible, tunable, highly conductive scaffold to support other materials having better performance for storage of electrical charges and ions.

3.4. Water filtering and purification

The 2-dimensional shape make graphene ideal to be used as a protective coating and a barrier to gas permeation. Molecules trying to permeate materials containing graphene will have to diffuse around the sheets, or pass through holes or defects possibly present in graphene.

Exciting results have been recently published on the transport of gases and small molecules inside 2D materials such as graphene or graphene oxide (GO).

Geim and co-workers demonstrated that GO membranes can block very effectively some gases and be selectively permeable to others, such as water [15] or small ions. [16] These barrier properties are due to the 2D multilayer nature of GO membranes, which creates highly tortuous, 2-dimensional diffusion paths of the molecules in between the sheets.

Furthermore, a recent work suggests that selective transport of protons is possible *through* the atomic hexagonal voids of single sheets of boron nitride. [17] Applications still more futuristic regards the use of a single sheet of graphene, capable of withstanding particular high pressures, with well-defined holes to desalinate seawater [18] or to sequence DNA fragments extremely fast. [19]

3.5. Composite materials

The good mechanical and electrical properties of graphene allow to use it as a nanoadditive, to be added to polymers and composite materials, to make them more resistant or electrically conductive. In the composite materials, microscopic additives are already used for these purposes, such as carbon or glass fibers. The use of a nano-objects such as graphene, however, allows to obtain these results with minimal amounts of material, exploiting the high surface area of the graphene to maximize its interaction with the surrounding polymer. [20]

Graphene-based nanostructures attract increasing attention as filler in polymer composites because of their unique electrical, optical and mechanical properties. The properties of graphene, such as its large specific surface area, high electrical conductivity, well-defined thermal conductivity and thermal stability make it a promising candidate as a nanoscale filler for the preparation of polymer composites.[21] More than 6000 papers have been published[22] only in 2013 in the field of graphene composite materials, and there is a strong research effort from major industrial companies as well. [23] The beneficial effect of graphene as an additive has been demonstrated for a great variety of polymeric systems, but it is still not clear how extensive will be the use of graphene in large-scale industrial applications, given the competition of more widespread and traditional carbon fillers.



A main issue to solve for graphene applications in composites is to improve the processing and uniform dispersion of graphene into the polymer matrix. The most suitable media for liquid formulations used at the moment are high-boiling and toxic solvents such as dimethylformamide (DMF) and *N*-methyl-2-pyrrolidone (NMP),[24] which are difficult to remove from the polymer composite, in this way affecting its properties. Exfoliation in water has also been obtained using surfactants.[21, 25] In general, whatever molecule is used for the exfoliation, it will remain adsorbed on graphene sheets as well (at least in trace amounts) thereby reducing their interaction with the polymer matrix and the beneficial effects of graphene additives. [26]

An ideal solution would be to produce graphene by the assistance of industrial dyes as exfoliating agents, i.e. molecules that are already well established for the large-scale compounding of polymers.

In recent work, [27, 28] we demonstrated the successful exfoliation of graphene with commercial, water-soluble pyrene sulphonates. We showed how industrial polymeric dyes can be used to successfully exfoliate graphite into few-layers graphene yielding highly stable dispersions in water. These graphene-organic hybrids are processed into a commercial commodity polymer (polyvinyl alcohol, PVA), enhancing its electrical bulk conductivity by ten orders of magnitude by adding as few as 3% of GNP. [29]

Although there are still problems of cost and production to maximize the properties of graphene composites, commercial products are already present in the market: the first was the tennis racket based on graphene[30] but also other new products, like ski, bike tires, shoes, etc, are now commercially available.

4. CONCLUSIONS

Graphene has a large number of potential advantages over other types of materials in terms of large-scale production, tunability and possible applications. All these outstanding properties are well known and have been confirmed by the work of different research laboratories all over the world. Unfortunately, however, all the properties typically listed for graphene refer to measurements performed at nanoscopic scale, at the level of a single sheet of graphene, often free of defects or contaminants of any kind. If you switch from a single piece of sheet, produced with adhesive tape, to macroscopic materials based on graphene, these properties deteriorate rapidly, and processing and uniformity issues are still important. The transport of electrons is disturbed by the defects present at the interface between contiguous sheets and so does also the transport of heat. The interface between graphene and polymers is often a weak point, which decreases the mechanical properties of the composites, and it is difficult to insert this material in a uniform and economic way in composites for commercial applications. The challenge for all researchers in the field is therefore to be able to exploit the useful and reliable properties of graphene in real, bulk materials, to develop a new technology that is based on these nano-materials.



REFERENCES

- 1. K.S. NOVOSELOV, ET AL., Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, (2004) 306, 666.
- 2. A.C. FERRARI, et al., Science and technology roadmap for graphene, related twodimensional crystals, and hybrid systems. *Nanoscale*, (2015) 7, 4598.
- 3. Graphene The worldwide patent landscape in 2015, Cardiff, UK: The Intellectual Property Office.
- 4. V. PALERMO, ET AL., Unconventional nanotubes self-assembled in alumina channels: morphology and surface potential of isolated nanostructures at surfaces. *Philosophical Transactions of the Royal Society a-Mathematical Physical and Engineering Sciences*, (2007) 365, 1577.
- 5. M.J. MCALLISTER, et al., Single sheet functionalized graphene by oxidation and thermal expansion of graphite. *Chemistry of Materials*, (2007) 19, 4396.
- 6. H.C. SCHNIEPP, et al., Functionalized single graphene sheets derived from splitting graphite oxide. *Journal of Physical Chemistry B*, (2006) 110, 8535.
- 7. K.R. PATON, et al., Scalable production of large quantities of defect-free fewlayer graphene by shear exfoliation in liquids. Nat Mater, (2014) 13, 624.
- S. BORINI, et al., Ultrafast Graphene Oxide Humidity Sensors. Acs Nano, (2013) 7, 11166.
- 9. Z.Y. XIA, et al., Electrochemically exfoliated graphene oxide/iron oxide composite foams for lithium storage, produced by simultaneous graphene reduction and Fe(OH)3 condensation. *Carbon*, (2015) 84, 254.
- 10. A. LISCIO, et al., Charge transport in graphene-polythiophene blends as studied by Kelvin Probe Force Microscopy and transistor characterization. *Journal of Materials Chemistry*, (2011) 21, 2924.
- 11. M. EL GEMAYEL, et al., Leveraging the Ambipolar Transport in Polymeric Field-Effect Transistors via Blending with Liquid-Phase Exfoliated Graphene. *Advanced Materials*, (2014) 26, 4814.
- 12. V. PALERMO, Not a molecule, not a polymer, not a substrate... the many faces of graphene as a chemical platform. Chemical Communications, (2013) 49, 2848.
- A. SCHLIERF, P. SAMORI, AND V. PALERMO, Graphene-organic composites for electronics: optical and electronic interactions in vacuum, liquids and thin solid films. *Journal of Materials Chemistry C*, (2014) 2, 3129.
- 14. Z.Y. XIA, et al., Synergic Exfoliation of Graphene with Organic Molecules and Inorganic Ions for the Electrochemical Production of Flexible Electrodes. *ChemPlusChem*, (2014) 79, 439.
- 15. R.R. NAIR, et al., Unimpeded Permeation of Water Through Helium-Leak-Tight Graphene-Based Membranes. *Science*, (2012) 335, 442.
- 16. R.K. JOSHI, et al., Precise and Ultrafast Molecular Sieving Through Graphene Oxide Membranes. Science, (2014) 343, 752.
- 17. S. HU, et al., Proton transport through one-atom-thick crystals. *Nature*, (2014) doi:10.1038/nature14015.
- D. COHEN-TANUGI; J.C. GROSSMAN, Water Desalination across Nanoporous Graphene. *Nano Letters*, (2012) 12, 3602.
- 19. G.F. SCHNEIDER, et al., DNA Translocation through Graphene Nanopores. *Nano Letters*, (2010) 10, 3163.



- 20. R.J. YOUNG, et al., The mechanics of graphene nanocomposites: A review. *Composites Science and Technology*, (2012) 72, 1459.
- 21. S. STANKOVICH, et al., Graphene-based composite materials. Nature, (2006) 442, 282.
- 22. Web of Science, Thomson Reuters,
- 23. K.S. NOVOSELOV, et al., A roadmap for graphene. Nature, (2012) 490, 192.
- 24. Y. HERNANDEZ, et al., High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite. *Nature Nanotechnology*, (2008) 3, 563.
- 25. M. LOTYA, et al., Liquid Phase Production of Graphene by Exfoliation of Graphite in Surfactant/Water Solutions. *Journal of the American Chemical Society*, (2009) 131, 3611.
- 26. M. TERRONES, et al., Interphases in Graphene Polymer-based Nanocomposites: Achievements and Challenges. *Advanced Materials*, (2011) 23, 5302.
- 27. A. SCHLIERF, et al., Nanoscale insight into the exfoliation mechanism of graphene with organic dyes: effect of charge, dipole and molecular structure. *Nanoscale*, (2013) 5, 4205.
- 28. H. YANG, et al., A simple method for graphene production based on exfoliation of graphite in water using 1-pyrenesulfonic acid sodium salt. *Carbon*, (2013) 53, 357.
- 29. A. SCHLIERF, et al., Exfoliation of graphene with an industrial dye: teaching an old dog new tricks. *2D Materials*, (2014) 1, 035006.
- 30. Head, http://www.head.com/g/us/graphene/,



The BMW i3 Standardization for the mass production of CFRP in automotive applications

<u>N. Pasini</u>, J. Starke BMW Group, Research and Development Center, Germany

ABSTRACT

The purpose of this project is to show the facts that characterize the approach of BMW Group to the design and manufacturing of primary structures with Carbon Fiber Reinforced Plastics (CFRP) and provide an indication about the future direction of the CFRP technology in the automotive industry.

It is provided an overview of the BMW i3, in terms of targets and performances, and a detailed analysis of the vehicle architecture. It is introduced the concept of Life-Drive architecture and the technical/technological reasons which lead to develop a new architecture for this vehicle. The BMW i3 Series production process is presented, with a focus on the assembly of the Body-in-White (BiW) and on the standardization of the procedures.

It is presented the context and the results of a project realized in cooperation with TÜV SÜD Industry Service GmbH, with the aim of define the State of the Art (SoA) for the CFRP technology in the automotive field for high series production of primary structures and a comparison between the SoA so defined and the approach followed by BMW Group.

KEYWORDS: Carbon fiber, BMW i3, Body-in-White, structural parts, State of the Art, Standardization.



1. INTRODUCTION: THE ESSENCE OF THE BMW i3

The essence the BMW i3 (figure 1) is represented by three main characteristics which are shown in table 1.

Tuble I. Essence of Divity is		
BMW eDrive	Purpose-built Design	Energy Consumption
Acceleration:	Life-Drive architecture	One Pedal Feeling
0-60km/h in 3,7s		
0-100km/h in 7,2s		
Top speed:	Visible lightweight design	Recuperation power,
150km/h	(CFRP)	depending on speed:
		up to 50kW
Engine output:	Weight: DIN 1.195kg	Total energy consumption:
125kW/250Nm	Weight: EG 1.270Kg	12,9kWh/100km (average)
		Drive range: 130-160km

Table 1. Essence of BMW i3



Fig. 1. The BMW i3

The Life module is based on a carbon fiber structure and the Drive module is an aluminium space frame, which includes the energy storage system. Both modules are shown in Fig. 2.



Fig. 2. The BMW i3 Live Drive module



2. THE CFRP LIVE MODULE

The CFRP components represent the largest amount of the BMW i3 body structure weight, with approximately 140 kg. It is composed by 34 CFRP parts in total, consisting of 13 monolithic RTM parts, 2 RTM braided profiles with a supporting foam core and 19 monolithic compression moulding parts. In figure 3 an exploded view of the BMW i3 Live module is shown.



Fig. 3. Exploded view of the BMW i3 Live module

The CFRP manufacturing technology and layup sequence depends on the requirements of the single sub component. Geometrically complex components require RTM technology with multi-preform-parts, which allow achieving a wide range of local requirements in one singe part. The multiple-orientated plybook is based on a fixed set of unidirectional (UD) non-crimp-fabric (NCF), each of them with a specific areal weight and orientation, and it allows finding for each component an optimum balance between design flexibility and cost. Components with a closed sections require RTM technology with braided preform, supported by foam cores, which allows the producing profiles with continuous fiber, local variation of fiber direction and continuous dimensional variation of the profile section. The braiding is based on the direct usage of the carbon fiber tow, which allows reducing the material scrap in the production process.

The assembly sequence of the Body-in-White (BiW) includes in total 130 parts and 173 meters of adhesive joining. It is a 100% automated process, enabling to reach a cycle time below 5 min, with a saving of 50% on the production lead time and a plant noise reduction of -50%. The high level of automation ensures 100% Quality Control (FMK points) and it is based on 100% standard robots, which enables a flexible expandable structure. In figure 4 two moments of the assembly sequence are shown.





Fig. 4. Steps of the BMW i3 BiW assembly sequence

3. COMPARISON WITH THE CURRENT STATE OF THE ART

An investigation was conducted for a fully understanding if the BMW approach to the design and manufacturing of primary structures with CFRP would be aligned with the current State of the Art (SoA) of the CFRP technology.

Before entering in the comparison between the BMW approach and the SoA it has to be pointed out that the current SoA about the design and manufacturing of CFRP is not readily available. It is implicit defined by the total knowledge available today. In addition the context is not properly defined and often automotive and aerospace approaches are mixed. Due to this reason an independent third party is necessary which asses the State of the art of CFRP technologies for large series structural application in the automotive field. The selected third party is the "Institute of composite materials" of TÜV SÜD Industry Service GmbH. In this context, the Institute of Composite Materials of TÜV SÜD Germany has defined the SoA for the industrialisation of composite materials as benchmark for the assessment of the BMW approach which BMW has established for the development, production, operation and end-of-life recycling for of the "Project i" vehicles of which the BMW i3 belongs. In Fig. 5 the project phases of this comparison are shown.



Fig. 5. The project phases



As the current SoA is not readily available, a robust process had to be established to manifest the current SoA as of today. The CFRP knowledge of the "Institute of composite materials" of TÜV SÜD Industry Service GmbH was completed by interviewing 10 leading centres of competence rooted in the European CFRP community. These institutes were defined in a robust qualification process which was based on analyzing more than 15.000 publications, patents and congress papers. The topics design and function, safety and crash, material and operational strength, production technologies, diagnosis of defects as well as repair technologies and recycling potentials were of special importance for the assessments of TÜV SÜD. After combining the analysis of the interviews with the knowledge and experience of the "Institute of composite materials" of TÜV SÜD Industry Service GmbH, the SoA as of today, regarding the introduction of CFRP structures in the automotive field, can be consolidated as follows:

In general, the BMW approach to use CFRP for structural components of the vehicle belonging to the sub brand BMW i is rated by $T\ddot{U}V$ $S\ddot{U}D$ as in line with the current SoA in all the topics:

- The approach regarding the material development and qualification
- The approach to design CFRP structures
- The process of data mining, storing and analyzing
- The procedure how to accept a defined amount of defects in certain areas
- The recycling concept for production waste
- The approach to the material development and qualification
- The passive safety concept
- The production technologies
- The repair concept to replace damaged structure in a prequalified way

In the course of the analysis, TÜV SÜD is of the opinion that the technological level achieved by BMW in several of the topics described above is beyond the SoA as defined in June 2013.

4. CONCLUSIONES

Various aspects describe the CFRP surrounding at the moment.

- Core competence still related with the "High-tech" users of CFRP is influenced by aerospace.
- Market availability of new "Low-Cost" composite applications, is characterized by long glass fiber and partially continuous fiber reinforced UD shares.
- BiW developers in the automotive industry understand the needs to include and consider CFRP.

All those factors indicate that the process standardization is the key of the successful large scale implementation.



As stated by TÜV SÜD, BMW i3 Series production represents the first step of using CFRP technologies in the automotive field in large scale production. The BMW Group currently analysis its internal processes about CFRP in order to:

- Extrapolate the guidelines for developing the next CFRP generation.
- Actively communicate with the scientific community to present the latest innovations.
- Cooperate with the authorities to create and distribute new standards.

The vision is to actively driving the CFRP industry into a more structured commodity.

ACKNOWLEDGEMENTS

The Authors wish to thank the technical departments of BMW Group who participated to the research. In particular Dipl.-Ing. Martin Derks for assistance with topic related to Material Development and Operational Strength, Dipl.-Ing. Thomas Schnaufer for the assistence with design and function topics, Dipl.-Ing. Michael Geiger and Dipl.-Ing. Kim Hallqvist for the assistance with repair and diagnosis topics, Dipl.-Ing. Peter Hutmann for the assistance with safety related topics and Prof.-Dr. Simon Bickerton for the assistance with production and quality topics and for all comments that greatly improved the manuscript.

This research was developed with in cooperation with TÜV SÜD Industry Service GmbH. We thank our colleagues from TÜV SÜD who provided insight and expertise that greatly assisted the research. In particular Dipl.-Ing. Robert Matawa and Dipl.-Ing. Achim Dörfler.



La fibra de carbono. Historia e innovación tecnológica

Teresa Busto Directora Planta Airbus en Illescas

RESUMEN

A penas conocíamos que era el material compuesto, Como se portaba, que características tenia, como se utilizaba, y tampoco conocíamos, hasta donde nos llevaría. Desde que aplicamos materiales compuestos en el Airbus A300 en un 4% de la estructura del avión, hace más de 30 años, hasta la aplicación de los materiales compuestos en el A350 en un 50% de la estructura, hemos recorrido un largo camino. En los comienzos, con procesos productivos estándar y muy manuales; después, con automatizaciones locales, fuimos capaces de fabricar estructuras cada vez más integradas y complejas. Pero, ¿cuál es el futuro?, ¿donde hay que focalizarse?: estructuras cada vez más integradas, con menor peso y coste, nuevos materiales mejores y más baratos, y procesos automatizados capaces de poder entregar a una cadencia muy elevada, serán las claves del futuro .

En Illescas, una de las factorías clave en el desarrollo de los procesos de fibra de carbono aplicados a las estructuras de avión en Airbus y una de las más avanzadas en el mundo, hemos vivido desde hace 25 años esta evolución, utilizando prácticamente todos los procesos y técnicas avanzadas en distintos componentes de avión y en todos los aviones de Airbus.

PALABRAS CLAVE: Materiales compuestos, fibra de carbono, fabricación, diseño,

1. INTRODUCCIÓN

Una de las áreas de especialización más importantes de CASA en sus orígenes y ahora Airbus en España, es la de diseño, desarrollo, industrialización y fabricación de conjuntos de estructura primaria de aviones, en especial superficies sustentadoras, en materiales compuestos, siendo en la actualidad reconocida como compañía líder en esta área tecnológica.

La situación alcanzada se ha logrado a través de una serie de decisiones estratégicas adoptadas por la Dirección de la Empresa, que apostó decididamente por la innovación. Al respecto, cabe preguntarse una serie de cuestiones: ¿Cómo se adquirió esta tecnología? ¿Fue fruto de una estrategia meditada, una casualidad o una decisión obligada por las circunstancias? ¿Se partió de una I+D interna o vino como transferencia tecnológica del exterior? Estas y otras muchas preguntas más podría hacerse sobre el cómo se ha llegado a esta situación.





Figura 1. Comparación del tamaño de una fibra de carbono con un cabello

Puede decirse que fue debido a la conjunción de una serie de factores, pero no cabe la más mínima duda que sin la decisión de una Dirección fuerte a este respecto, no hubiese sido posible estar donde actualmente se encuentra la tecnología de los materiales compuestos, en diseño y fabricación, sino también en capacidad productiva para este sector en la industria nacional.

El desarrollo tecnológico en materiales compuestos en Airbus España se inicia a mediados de los sesenta, con la firma de un contrato con la empresa americana *Northrop*, para fabricar bajo licencia, setenta aviones F-5. Esta transferencia tecnológica procedente de un programa de *off-set* permitió el uso de la tecnología prácticamente cedida de esa compañía. Ingenieros, técnicos y operarios de nuestra empresa fueron enviados a Los Angeles (EEUU), para familiarizarse con la tecnología. Se estudió minuciosamente la adquisición de maquinarias y equipos, mientras que se recibía de *Northrop* la documentación técnica completa, maquetas, calibres, etc. Todo ello llevó de una forma planificada a la asimilación de la tecnología, es decir a su adaptación plena e incluso a su mejora.

La década de los setenta fue una etapa de aprendizaje y de superación de la dependencia externa. Para ello se creó por primera vez un equipo de investigación y desarrollo de materiales y procesos con visión estratégica dedicándose con objeto de crear una normativa robusta capaz de soportar y amparar legalmente, los procesos de fabricación entonces utilizados en la Empresa, tanto para programas nacionales como para los subcontratados internacionalmente.: *"Se trataba de que la empresa fuera capaz de transformar un activo en alquiler en activo propio*" (1998).

Desde el inicio de esta tecnología se ha utilizado y mejorado el saber técnico que otorga el *learning by doing*, para ello, para alcanzar la madurez en la asimilación tecnológica se requería también el establecimiento del equipo de Ingeniería DE Diseño y Cálculo de estructuras nacional, capaz de adaptar las aportaciones tecnológicas recibidas, difundirlas en el tejido productivo, alcanzar la etapa cumbre de la innovación y ser la fuente técnica que preparase el tejido industrial de subcontratistas y fabricantes de bienes de equipo acordes a ese reto. Es en ese momento cuando podemos decir que se pasó a una industria líder en tecnología, situación que se produjo en el período 1987 a 1994.

En la década de los setenta, se produce un hito importantísimo: la adjudicación por parte de Airbus de un paquete de off-set, del modelo A-300 además de otros programas de *off-set* de otros paquetes de trabajo de Boeing y Douglas, obteniéndose de los colosos americanos una continua potenciación de los medios de producción y un fuerte apoyo de documentación técnica y del consorcio Airbus, la selección del estabilizador horizontal como componente para CASA. Es decir, se disponía de un producto, de conocimiento de diseño y de procesos de fabricación y de lo que fue el *driver* de un equipo altamente motivado para la continua innovación tecnológica, tomando como definición de Innovación Tecnológica: "*el proceso por el cual se introducen en el sistema productivo nuevas combinaciones de los factores de producción que permiten disponer de un nuevo producto o producir uno ya existente con un menor coste"* (Diccionario de Economía Planeta-1980-Martinez Cortiña).

El salto tecnológico decisivo se produce cuando CASA asume en 1982 la responsabilidad completa de certificar, por primera vez en la historia de la aviación comercial, una estructura de superficie sustentadora en materiales compuestos: el estabilizador horizontal del A320.

Para llevar a cabo este trabajo se creó un grupo de "*Task-force* de desarrollo", basado en que la innovación es un ciclo completo formado por las primeras etapas de investigación y desarrollo, diseño e ingeniería, puesta en fabricación (equipos, adaptaciones, herramientas, etc.) y puesta a punto en fabricación. Se crearon y potenciaron laboratorios de materiales para su evaluación y certificación, laboratorios de ensayos, se patentaron los desarrollos y se llegaron a acuerdos con universidades y centros de investigación.

En el periodo 1987 a 1994 se asienta el liderazgo y se diseña y desarrolla el estabilizador horizontal del A330/340 así como los prototipos del programa Eurofigther. El continuo trabajo de las ingenierías de CASA para encontrar un diseño optimizado en peso y en proceso de fabricación, llevó a la creación del Centro de Composites de Illescas, siendo en ese momento el centro más avanzado del mundo para la fabricación de elementos sustentadores. Así mismo, decide la creación de una fábrica de materiales impregnados de fibra de carbono en resinas termoestable cerca esta factoría, que además también suministra materiales a toda Europa.

El sector aeronáutico se caracteriza fundamentalmente por ser un sector industrial con fuerte componente tecnológica, intensivo en altas inversiones en I+D, altos costes y plazos de recuperación de desarrollo de nuevos productos y una fuerte ligazón con las políticas gubernamentales. Es por consiguiente una industria en la que, por lo general, una mayor parte de su desarrollo tecnológico descansa sobre la financiación estatal. En 1993, se inicia el primer programa nacional de I+D para el sector Aeronáutico Español, y dentro de él cabe destacar el "Plan Tecnológico Nacional I en el área de Grandes Superficies Sustentadoras". Este, liderado por CASA con la participación de sectores empresariales (fabricantes de materia prima, de maquinaria y bienes de equipo, servicio de ingenierías...) e instituciones (universidades, centros e institutos de investigación), llegó a su fin en 1998 con un total éxito, mostrando unas instalaciones innovadoras. El resultado de los Planes que movilizaron 360 M \in en los presupuestos del Estado ha sido absolutamente impactante. La participación en programas aeronáuticos anteriormente



mencionados, conseguidos por la ventaja tecnológica adquirida mediante estos planes, supuso un incremento de volumen de negocio del sector en España desde el año 2.004 al año 2.013 de más de 22.000 M€, pasando de un volumen de facturación 2.844 M€ a los 7.442 del año 2013, lo que supone casi un 0,8% del PIB nacional.

2. APORTACIONES TECNOLÓGICAS SEGÚN LOS DISTINTOS PROGRAMAS.

2.1 Familia del A300

En la familia A300, la aportación consistió en mejorar los procesos de fabricación (trampas del tren principal) recibidos de la alemana *MBB* y la francesa *Aerospatiale*. Nos basamos en la experiencia adquirida desde 1965 en la fabricación de los aviones F-5 con la tecnología de composites encolados. El contrato con la compañía *Northrop* permitió disponer de las primeras autoclaves en Europa, así como de la tecnología de encolados estructurales. Los departamentos de cálculo y diseño de CASA iniciaron su participación en el programa Airbus en mantenimiento e introducción de modificaciones en los modelos del A300.

En el A310, se diseñaron, fabricaron y certificaron las trampas delanteras del tren de aterrizaje. Se realizaron en estructura sándwich de fibra de carbono en resina epoxi. Se cambiaron los conceptos de diseño y fabricación para los paneles del borde de salida del estabilizador horizontal, pasando a ser en fibras de Kevlar y carbono en resinas epoxi.

Debido a la estrategia de la compañía, y mediante la creación de un grupo de expertos de CASA se diseñaron, fabricaron y certificaron los timones del A310 en fibra de carbono. En esta época, CASA aplicaba ya tecnologías propias en este campo, que transferiría a sus socios y colaboradores a través de sus productos propios (C-212, C-101, C-235).

2.2. Familia A320

CASA aportó en este programa el diseño, fabricación y certificación de la primera estructura primaria sustentadora para un avión comercial, fabricada en el mundo, con estos materiales. También se realizaron las trampas del tren principal en fibra de carbono, conceptos que posteriormente fueron adoptados por el responsable de estos componentes del consorcio Airbus, para el resto de los modelos.

El proceso Productivo utilizado para la fabricación del estabilizador horizontal fue patentado por CASA, a fin de evitar lo que posteriormente se llegó a publicar, de que fue un proceso de MBB. Si bien es cierto que el estabilizador vertical del A310 fue el primer cajón estructural en fibra de carbono y que su concepto era muy parecido, es necesario matizar que el utillaje y los conceptos de trabajos estaban totalmente diferenciados, empezando por una temperatura de polimerización de 180°C (CASA) frente a los 120°C (MBB). En la actualidad Airbus en España continúa con este concepto mejorado y avanzado en criterios de diseño y procesos de fabricación y el sistema de 120°C ya no se usa.

2.3. Familia A330/A340

El estabilizador horizontal del A330/340 incorpora la dificultad, respecto al A-320, de



sus dimensiones (pasa de 32 metros cuadrados a 70,5 metros cuadrados) y la de ser depósito de combustible (Fig.2). Fue el primer elemento a nivel mundial de un conjunto de estas características en la aviación comercial. Se realizó un diseño eliminando los tejidos, pasando a cintas unidireccionales, se incorporó al sistema cocurado (similar al del A320), el moldeo con máquinas de encintar, la tecnología del "*hot-forming*" y desmoldeo mediante robots, dando origen al "*Sistema Modular Avanzado de Cocurado*" patentado por CASA.



Figura 2. Deposición automática de cinta unidireccional de fibra de carbono preimpregnada en resina epoxi para la construcción de un panel del cajón del estabilizador horizontal del programa de Airbus de largo recorrido

El estabilizador horizontal para el A340/500-600, también con la característica de ser depósito de combustible, fue totalmente innovador en su diseño y proceso de fabricación. El desarrollo de este nuevo concepto se obtuvo del Programa Tecnológico Aeronáutico del Ministerio de Industria. Se diseñaron por primera vez en Airbus timones en laminados sólidos eliminando de ellos la estructura sándwich, que aún aplica Boeing.

2.4 A380

Con el A380 se presentó un hito histórico para esta tecnología, y para la industria aeronáutica en general y particularmente para la española. Este modelo, conjuntamente con todos los anteriores, ha hecho que Airbus, en su parte española, disponga de la instalación más grande en dimensiones y de más alta tecnología en este dominio del mundo (Factoría de Illescas) (Fig.3).

Para el A380 es responsabilidad de Airbus en España el diseño, fabricación y certificación de la estructura sustentadora depósito de combustible más grande diseñada y fabricada en la actualidad en materiales compuestos, con sistemas y modelos de cálculo, criterios de diseño, procesos y medios de fabricación españoles. Las técnicas de moldeo y fabricación son las desarrolladas en el Plan Aeronáutico Nacional II con máquinas de encintado automático. Las superficies móviles (timones horizontal y vertical) en estructura laminar, similar al A340/500-600, con un diseño y proceso más avanzado (se pasa de coencolado a cocurado) y la aplicación de encintado automático.





Figura 3. Panel del estabilizador horizontal del avión de doble piso A380 saliendo del autoclave

Igualmente Airbus en España es responsable del diseño, fabricación y certificación (el ensayo se realiza en Alemania) en estructura laminar de fibra de carbono, del fuselaje posterior secciones 19 y 19.1), con un total de 15 metros de longitud, por primera vez en un avión comercial. La estructura es realizada en tecnología de "*Fiber-Placement*" (FP) pionera en Europa., Puede decirse que España es pionera en la aplicación de los composites para la fabricación de fuselajes en aviones comerciales.

De otra parte, Airbus en España es responsable del diseño y fabricación de la *Belly-Fairing* y trampas del tren de aterrizaje del fuselaje y ala. Estas últimas, realizadas en estructura monolítica, en un diseño innovador y un proceso tecnológico que desarrolló y puso a punto CASA en los capós del motor del A340/500-600, han evitado el convencional diseño a base de estructuras sándwich. Se aplican para su moldeo las técnicas de máquinas de moldeo automático para cintas y fibras (ATL y FP).

2.5 Familia A350

Después del cambio que supuso el A380, la participación de Airbus Operaciones S.L. (AOSL) en el A350 supone la consolidación de nuestra posición en el desarrollo de nuevos programas. En este avión se incrementa de manera notable el uso de materiales compuestos y la experiencia de Airbus España en general y de la planta de Illescas en particular se ve reconocida. Además del montaje del estabilizador horizontal (HTP), se fabrica la Sección19 (parte no presurizada del fuselaje) y el revestimiento inferior del ala (fig. 4). Estos dos últimos elementos representan un nuevo salto tecnológico impresionante que está realizado en la planta de Illescas.

La sección de fuselaje trasero Sección 19, es la primera pieza de fuselaje fabricada en materiales compuestos en una sola pieza (360°). La estructura exterior, monolítica y con rigidizadores en forma de omega, está realizada con la tecnología de laminado automático AFP (*Automatic Fiber Placement*) y ATL (*Automatic Tape Laying*) y con el proceso de cocurado integrando en un único ciclo de autoclave todos sus elementos.





Figura 4. Elementos de fibra de carbono del nuevo avión de doble pasillo A350XWB durante su fabricación en la planta de Airbus de Illescas: (a) sección 19 de fuselaje, (b) panel inferior del ala.

Por su parte, el revestimiento inferior del ala es la mayor pieza de materiales compuestos que ha volado en un Airbus hasta el momento. Sus más de 2500 kg de peso y más de 30 m de largo, así como la complejidad de su geometría la convierten en un auténtico reto tanto tecnológico como industrial.

3. LA FACTORIA DE ILLESCAS MOTOR DEL DESARROLLO

La empresa no sólo no ha recorrido sola su camino de desarrollo tecnológico, sino que "ha actuado de motor impulsando el desarrollo de actuaciones en España que refuerzan su posición. Entre ellas, la instalación de una fábrica de impregnados de fibra de carbono en resinas termoestables, que suministra a toda Europa, y el desarrollo y fabricación por empresas españolas de medios de producción altamente complejos: máquinas de encintar automáticas, autoclaves de grandes dimensiones, sistemas de inspección, etcétera".

La factoría de Illescas fue por tanto la gran precursora de que nuevas empresas españolas tuviesen una posibilidad y ganasen confianza. Illescas tuvo así, por ejemplo, el primer autoclave, el más grande del país, totalmente fabricado en España. Lo mismo sucedió con la primera máquina de inspección ultrasónica y así hasta un largo etcétera

Los Planes Tecnológicos nacionales han jugado un papel de especial relevancia en el desarrollo de la industria nacional, para que los subcontratistas españoles adquiriesen estas tecnologías. Gracias a ello los principales proveedores de maquinaria pasaron a ser españoles, lo que a su vez supuso una considerable mejora de los precios.

El equipamiento es algo que sin duda sorprende a todo el que entra en la planta de Illescas. Las naves extraordinariamente espaciosas para permitir en su interior el movimiento de los grandes componentes aeronáuticos fabricados por la planta, albergan máquinas como las de encintado automático (ATL), para las piezas de elevación planas o ligeramente curvas, como son los paneles del HTP y el revestimiento inferior del ala



del A350, que es la pieza más voluminosa fabricada por Airbus en materiales compuestos.

También ingenios tecnológicamente muy avanzados como las máquinas de *Fiber Placement* (AFP), que combinan dos tecnologías, la ATL y el enrollado de filamentos, para las superficies complejas de gran curvatura, ya sean cóncavas o convexas, como por ejemplo secciones del fuselaje, o trampas del tren de aterrizaje. Gracias a esta tecnología, Illescas fue capaz de fabricar para el A380 y por vez primera en la historia de la aviación comercial, secciones de fuselaje en fibra de carbono para aviones de más de 100 pasajeros.

4. CONCLUSIONES: FUTURO DE LA TECNOLOGÍA DE COMPOSITES

El futuro de la tecnología derivada de la aplicación de los materiales compuestos en los componentes aeronáuticos, dependerá de varios factores. El primero, el material. Habrá que desarrollar materiales más resistentes y más económicos, que además de ofrecer reducciones de peso, ofrezcan reducciones de costes.

Lo segundo, estructuras lo más integradas posibles, evitando montajes caros y complejos, y lo tercero, el abaratamiento de los costes de Producción vía implementación de sistemas altamente automatizados.



Carbon nanotube multi-scale hybrid composites: smart sensing capabilities in structural applications

Erik T. Thostenson

Department of Mechanical Engineering, Department of Materials Science & Engineering, and Center for Composite Materials University of Delaware, Newark, DE 19716, USA

ABSTRACT

Since carbon nanotubes were first observed over two decades ago considerable research has focused on exploring the unique physical and mechanical properties of this novel material. Their high stiffness and extraordinary strength, the ability to sustain large elastic strain, as well as their high aspect ratio and low density have enabled many potential applications, such as reinforcements for structural and functional composites, probe tips for atomic force microscopes and components in nanoelectromechanical systems.

Because carbon nanotubes have diameters three orders of magnitude smaller than traditional advanced fibers there is unique opportunity to create multi-scale hybrid composite systems where reinforcement scales are combined. We have established novel and scalable processing techniques to integrate carbon nanotubes with traditional advanced fibers. The resulting conducting carbon nanotube networks can be utilized as highly-sensitive sensors for detecting the onset, nature and evolution of damage in advanced composites. The potential of carbon nanotubes for *in situ* monitoring of damage accumulation in fiber composite structures is highlighted and recent research on utilizing them for structural health monitoring in large-scale structures reviewed.

KEYWORDS: Carbon Nanotubes, Structural Health Monitoring, Nanocomposites, Multi-Scale Hierarchical Composites, Electrical Percolation, Sensors

1. INTRODUCTION

In recent years there has been a tremendous expansion in the science and engineering of nanostructured composite materials. Carbon nanotubes have played a significant role in the development of nanostructured composites because of their unique mechanical and physical properties [1]. They are uniquely multifunctional in that they can be utilized to tailor the mechanical and physical properties of composites [2]. A key feature of nanostructured materials is their three order of magnitude difference in scale as compared to traditional advanced fiber reinforcements, such as carbon or glass fibers. The expansion of reinforcement scales from the micron-sized diameters of typical fibers to nanometers of carbon nanotubes offers opportunities to combine these scales to produce hierarchically reinforced multi-scale hybrid composites.





Fig. 1. Reinforcement scales in composite materials (from left) a woven fabric of carbon fiber bundles, an individual carbon fiber (7 μm in diameter) with carbon nanotubes grown on the surface, and the nanoscale structure of carbon nanotubes. Reproduced from Thostenson *et al.* [1] with permission from Elsevier.



Single Fiber

Fiber Bundle

Woven Fabric

Fig. 2. Hierarchy of reinforcement in multi-scale hybrid composites at different microstructural levels. Reproduced from Pandey and Thostenson [2] with permission from Taylor and Francis.

Figure 1 shows a series of electron micrographs illustrating this variation in reinforcement scales. A composite laminate has the scale of meters or centimeters and at the ply-level the microstructure of a woven fabric can be described in terms of millimeters of the fabric unit cell. The second micrograph in Figure 1 shows a carbon fiber with surface-grown carbon nanotubes, highlighting the vast difference in the reinforcement scales. The carbon fiber has a diameter of approximately 7 μ m while the multi-walled carbon nanotubes have diameters of 10-30 nm. Figure 2 shows the hierarchy of reinforcement scales, ranging from selective reinforcement of the fiber/matrix interface to interlaminar reinforcement.



In order to exploit the multifunctionality of carbon nanotube/fiber multi-scale hybrid composites it is crucial to develop that manufacturing processes to produce these novel materials. A variety of approaches have been developed for integrating carbon nanotubes into fiber composites including dispersion/infusion, fiber sizing, direct fiber growth, and electrophoretic deposition.

An intriguing aspect of carbon nanotube-based composites is that nanotubes can form electrically conductive networks in insulating polymers at relatively low volume fractions. The conductivity of the carbon nanotube network is highly sensitive to deformation, temperature and other external stimuli. This novel capability enables the use of these nanocomposites as sensors. By forming these networks around the structural fiber reinforcement unique opportunities for *in situ* sensing in composites is possible.

The following sections highlight research focused on the development of a novel and scalable approach for integrating carbon nanotubes in fiber preforms and also the subsequent use of nanotubes as *in situ* sensors in fiber composites.

2. SCALABLE PROCESSING OF NANOTUBE/FIBER COMPOSITES VIA ELECTROPHORETIC DEPOSITION

A variety of approaches have been utilized to integrate nanoscale reinforcements with traditional fiber reinforcements. A common approach is to first disperse the nanomaterials in the polymer matrix and then infuse the polymer into the fibers using either a prepreg approach or liquid molding techniques. One of the major disadvantages to the dispersion/infusion is associated with large increases in matrix viscosity as the volume fraction of nanotubes is increased. The high viscosity can lead to incomplete matrix infusion and partial wetting of fibers, typically limiting the volume fraction of nanotubes can also be filtered during flow into the fibers if the carbon nanotubes are too long or are agglomerated.

Because of these limitations there is increasing interest in developing direct hybridization techniques where nanotubes are grown or chemically grafted onto the surfaces of the fibers followed by infiltration of the polymer matrix. The carbon nanotubes shown in Figure 1 were grown using chemical vapor deposition (CVD) directly onto the fiber [3]. The CVD approach involves high temperature synthesis of the nanotubes in the presence of a reactant gas and catalyst. The CVD environment can significantly degrade the properties of the fiber and also removes any sizing that has been applied to the fiber surface. For future applications manufacturing techniques need to be efficient, industrially scalable and environmentally benign. Direct CVD growth is promising for scale-up but it is a high-energy process.

Recently electrophoretic deposition (EPD) has been studied as a means of direct hybridization of carbon nanotubes and fibers [4, 5]. In electrophoresis, charged particles in liquid are subjected to an electric field. The particles then move towards and deposit onto an electrode. EPD is scalable, can performed at ambient temperatures and can utilize environmentally friendly solvents, such as water, in the deposition process.





Fig. 3. SEM micrographs showing E-glass fibers after EPD processing (a) uniform coating across fibers and (b) cross-section of a single coated fiber within the bundle showing carbon nanotubes. Reproduced from An *et al.* [5] with permission from the American Chemical Society.

For depositing carbon nanotubes onto fibers first a stable aqueous dispersions of nanotubes are produced using a novel ultrasonication and ozonolysis (USO) technique. This approach results in both dispersion and functionalization in a single step. The ozone functionalized nanotubes are then reacted with a polyethyleneimine (PEI) dendrimer. By adding a mild acid to the solution the PEI protonates and the nanotubes become positively charged. Under an applied electrical field the nanotubes are attractive to the oppositely charged electrode. Near the electrode high pH gradients lead to the precipitation of nanotubes by deprotonating the PEI. Nanotubes form a dense, uniform coating and can be applied to both carbon (conductive) and glass (non-conductive) fibers. Figure 3 shows SEM micrographs of the uniform and dense coating on glass fibers. Nanotubes are integrated throughout the thickness of the fabric, where individual fibers are coated with a thin film of nanotubes and also bridge across adjacent fibers.

We have successfully applied the EPD method to carbon/epoxy composites and achieved a 70% increase in shear strength by depositing carbon nanotubes [4]. A similar 80% increase of the shear strength for glass fiber composites was observed [5]. Detailed surface characterization on model glass fiber interphases shows chemical bonds in the interphase play a major role in the fracture and the PEI-nanotube rich interphase facilitates a more ductile fracture relative to the brittle glass/epoxy interface [6].

3. NANOTUBE-BASED *IN SITU* SENSING OF DEFORMATION AND DAMAGE

In carbon nanotube-based composites, tunneling gaps between nanotubes and the resulting contact resistance causes a decrease in electrical conductivity of the carbon nanotube network. This tunneling resistance also imparts piezoresistive electrical-mechanical coupling behavior, as the electrical resistivity of carbon nanotube composites is sensitive to mechanical strains and deformations.



We have demonstrated it is possible to form electrically percolating networks of carbon nanotubes throughout the fiber composite. Nanotubes then act an *in situ* sensing network that can sense deformation as well as cracks in the matrix. As illustrated in Figure 4, increasing deformation results in a larger gap between nanotubes. This elastic deformation and the change in tunneling resistance imparts strain sensing behavior. At higher strains micro-scale damage permanently breaks the conducting pathways. Resistance changes during mechanical loading is extremely sensitive to detecting the onset of matrix cracking and also identify different types of damage.

Our research has expanded this *in situ* sensing approach has been applied to detect the onset and accumulation of microcracking and delamination in real-time [7], sense the initiation and propagation of damage in joints, detect impact damage, sense thermal transitions [8], and detect damage in civil infrastructure [9].



Fig. 4. Principle of carbon nanotube-based sensing. Reproduced from Schumacher and Thostenson [8] with permission from Sage Publications.



Fig. 5. Carbon nanotube-based sensing composite with sections removed to simulate damage (left) and impedance tomography conductivity map (right).

Recently, the carbon nanotube-based sensing approach has been extended to detect localized and site-specific damage in composites. Figure 5 shows a carbon nanotube composite with sections removed to simulate localized, site specific damage. Electrical impedance tomography has been employed to re-create a conductivity map by measuring the electrical potential around the boundary. The conductivity of the domain can be then mapped by solving the inverse problem.



4. CONCLUSIONS AND OUTLOOK

The growth of nanotechnology has opened-up new opportunities for tailoring composite properties through structuring at the nanoscale. Recent research has addressed the enhancing the performance of traditional fiber composites using carbon nanotubes. Toward the end of developing truly multifunctional materials it is crucial to develop manufacturing approaches that are industrially scalable. The unique ability of carbon nanotubes to form conducting networks in polymers has broad implications for utilizing these materials as *in situ* sensors. The formation of networks surrounding fibers creates a nerve-like system that can be utilized to detect the initiation and evolution of microscale cracks. A fundamental understanding is required for successful identification and quantification of two or more of the different damage modes simultaneously present at the same time along with the localization of site-specific information.

ACKNOWLEDGMENTS

The author would like to acknowledge funding from the US National Science Foundation Grant # 1254540 (Mary Toney, Program Director), Grant # 1234830 (Kishor Mehta, Program Director), and the US Federal Highway Administration, Grant # DTFH31-13-H00010 (David Kuehn and Eric Munley, Program Directors).

REFERENCES

- 1. THOSTENSON, E.T. LI, C.Y. CHOU, T.W. (2005) Nanocomposites in context. *Composites Science and Technology*, 65, pp. 491-516.
- 2. PANDEY, G. THOSTENSON, E.T. (2012) Carbon Nanotube-Based Multifunctional Polymer Nanocomposites, *Polymer Reviews*, 52 pp. 355-416.
- THOSTENSON, E.T. LI, W.Z. WANG, Z REN, Z.F. CHOU, T.W. (2002) Carbon nanotube/carbon fiber hybrid multiscale composites. *Journal of Applied Physics*, 91 pp. 6034-6037.
- 4. AN, Q. RIDER, A.N. THOSTENSON, E.T. (2012) Electrophoretic deposition of carbon nanotubes onto carbon-fiber fabric for production of carbon/epoxy composites with improved mechanical properties. *Carbon, 50, pp. 4130-4143*.
- 5. AN, Q. RIDER, A.N. THOSTENSON, E.T. (2013) Hierarchical Composite Structures Prepared by Electrophoretic Deposition of Carbon Nanotubes onto Glass Fibers. *ACS Applied Materials and Interfaces, 5, pp. 2022-2032.*
- 6. RIDER, A.N. AN, Q. BRACK, N. THOSTENSON, E.T. (2015) Polymer nanocomposite fiber model interphases: Influence of processing and interface chemistry on mechanical performance. *Chem. Eng. J. 269, pp. 121-134.*
- GAO, L.M. THOSTENSON, E.T. ZHANG G.Z. CHOU T.W. (2009) Sensing of damage mechanisms in fiber-reinforced composites under cyclic loading using carbon nanotubes. *Advanced Functional Materials*, 19, pp. 123-130.
- 8. LASATER, K.L. THOSTENSON, E.T. (2012) *In situ* thermoresistive characterization of multifunctional composites of carbon nanotubes. *Polymer*, *53*, *pp. 5367-5374*.
- 9. SCHUMACHER, T. THOSTENSON, E.T. (2014) Development of structural carbon nanotube-based sensing composites for concrete structures. *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*, 25, pp. 1331-1339.





APLICACIONES DE LOS MATERIALES COMPUESTOS: AERONÁUTICA Y ESPACIO, AUTOMOCIÓN, ENERGÍA, INDUSTRIALES, INGENIERÍA CIVIL Y CONSTRUCCIÓN





Dry composites y *lean manufacturing*: reducción de costes mediante la implementación de procesos ágiles

J. Rodríguez Soraluze

DANOBAT S.Coop. Equipo de desarrollo de negocio. GRUPO MONDRAGON - DANOBATGROUP jrodriguez@danobat.com

RESUMEN

El sector de la aeronáutica es un reto constante; nos encontramos con barreras infranqueables, la realidad del sector, homologaciones de seguridad, un dificil acceso a OEMs y TIERs...Existen soluciones y tecnologías aplicables pero las legislación vigente y la forma de operar en el sector hacen que su llegada al mercado se retrase, desgastando y fracturando muchas veces iniciativas y proyectos interesantes. Es aquí donde entra en juego el interesante concepto del *LEAN MANUFACTURING*; la creación de un modelo de gestión enfocado a la creación de flujo para poder entregar el máximo valor a los clientes ajustando los medios.

Las soluciones disruptivas que desarrollamos basándonos en el ADMP y en la optimización de todo el proceso de manufacturing, resultan en ventajas competitivas significativas (100 veces más rápido). Mediante la optimización y automatización de procesos y nuestro método "*Don't try; do DRY*" se alcanzan reducción de coste (50% más barato). Las soluciones disruptivas son el resultado de una colaboración estrecha con nuestros clientes *PARTNERS* gracias al *Advanced Relationship Model* (ADRM). *DANOBAT Composites* es un integrador disruptivo para la automatización de procesos productivos que combina los conocimientos de la industria del cliente con nuestra experiencia en el ámbito del diseño y la fabricación para desarrollar soluciones a medida altamente especializadas.

PALABRAS CLAVE: dry, composites, ADMP.

1. INTRODUCCIÓN

Nos encontramos ante un sector exigente pero endógeno. En España empresas como Airbus (*military, research...*), ITP, Aernnova, Aciturri, EADS Astrium... como principales actores y después los cluster comarcales gestionando empresas suministradoras a estas primeras; El clúster aeronáutico de la Comunidad de Madrid, la fundación Hélice, (Andalucía), el clúster Aeronáutico de Castilla-La Mancha, Hegan (Euskal Herria), Barcelona Aeronautics and Space Association (BAIE), AERA(Aragon), AeroVC (Comunidad Valenciana)...



DANOBATGROUP es un proveedor líder del sector aeroespacial. Suministra las soluciones de mecanizado más avanzadas para componentes críticos de los motores de las aeronaves y el tren de aterrizaje (rotor, estátor y ejes principales) a fabricantes originales de equipos (OEM) y a las principales líneas aéreas del mundo.

A pesar de ser un referente dentro de algunas aplicaciones de gran valor añadido, nos encontramos con barreras difíciles de superar dentro de nuestra estrategia de diversificación sectorial e innovación en soluciones.

2. INNOVACION EXOGENA COMO ESTRATEGIA INTEGRAL

2.1. ADRM por Danobat

Nuestra metodología, inspirada en la figura 1 *Better together*, innovación avanzada en la relación con clientes (ADRM), nos permite abordar los retos desde un prisma completamente diferente al tradicional. Es decir, nos basamos en las necesidades y problemas que tiene nuestro usuario final, no solo en conjeturas e hipótesis internas nuestras.



Fig. 1. Design Thinking + Lean UX + Agile

Nos basamos en la siguiente estructura:

Idea – 2. Diseño – 3. Implementación – 4. Servicio

Brevemente:

- 1) Mediante reuniones de trabajo, esbozamos los primeros borradores co-creados conjuntamente cliente Danobat.
- 2) Discusión interna y primer diseño/propuesta.
- 3) Instalación en casa del cliente,
- 4) Servicio técnico y capacitación a operarios destinados a operar con nuestras soluciones.



2.2. AIRBUS

Airbus ha lanzado su acelerador de negocios aeroespacial de alcance mundial gracias al cual empresas de nueva creación y "emprendedores" internos de Airbus podrán colaborar para la transformación de sus ideas innovadoras en negocios que produzcan valor.

Además del primer Airbus BizLab de Toulouse, el grupo aeronáutico espera abrir otros centros en Hamburgo, Alemania y en Bangalore, India. El objetivo de Airbus es crear una red mundial de BizLabs. BizLab dará a Airbus mayor agilidad empresarial al "ayudar a cosechar las ideas más innovadoras y a introducirlas en el mercado más rápidamente", ha subrayado el presidente y consejero delegado de Airbus, Fabrice Brégier.

En la medida en que la competencia en la industria aeroespacial es cada vez más intensa, Airbus busca acelerar su proceso de innovación. La empresa quiere imprimir un mayor ritmo a la comercialización de las ideas innovadoras que extrae de dentro y fuera de su estructura, incluido de clientes y de otras organizaciones externas, área en el que el Airbus BizLaz servirá de apoyo a esta estrategia.

"En Airbus son esenciales la innovación y las nuevas ideas para mantenerse en la vanguardia del sector aeronáutico. El reto está en acelerar el proceso de transformación de las ideas más prometedoras para darles vida, que es el principal objetivo del BizLab", ha destacado Brégier [EuropaPress].

2.3. BOEING

Boeing se ha dado cuenta que la forma en la que innovaba era errónea. Hasta ahora trabajaba en desarrollar nuevas tecnologías, que reservaba para proyectos grandes, con un calendario de 15 años más o menos. Esto no era lo que los clientes querían, por lo que han dado un giro y han pasado a centrar la innovación en mejoras incrementales que pueden entregar con mayor rapidez a las aerolíneas, consiguiendo más fiabilidad y un precio más bajo.

¿Quiere esto decir que si no son cambios de paradigma Boeing ya no innova? Para algunos puristas sí, pero parece que Ray Conner, presidente ejecutivo de la unidad de aviones comerciales, lo ve totalmente distinto. "*No se trata de decir que no innovamos*", afirma, sino en "*innovar más en un modo simplista en lugar de buscar la complejidad*". Lo que han buscado es responder a dos preguntas: ¿Cómo se innova para hacer algo más "producible"? ¿Cómo se innova para que sea más fiable? "

Quiere renegociar los contratos con los proveedores, buscar una producción más rápida, mejor y más barata, y para hacerlo están en contacto con Toyota para mejorar sus procesos, que son cada vez más automatizados.... Sólo esto ya supuso un ahorro de mil millones de dólares al año, afirman. "Creo que nuestro trabajo es asegurarnos de que entendemos completamente lo que los clientes están buscando, y trabajar nuestra capacidad de ir ejecutar un modelo de negocio viable", dice Conner. "Y vamos a hacer eso. Vamos a darle la vuelta a la tortilla si lo conseguimos".



Y es que después del fracaso del Dreamliner – 787, donde los problemas de diseño y una cadena de suministro sin preparación causaron enormes sobrecostos y un retraso de 3 años y medio en la entrega, Boeing busca volver a coger el camino correcto. [*Wall Street Journal-IdeaFoster*].

3. ADMP COMO RESULTADO DEL ADRM

Los resultados en nuestros procesos ADRM son derivados en soluciones como la del cabezal layup ADMP (*Automatic Dry Material Placement*) o las soluciones llave en mano de lienas automatizadas. Aplicando nuestro know-how en otros sectores, hemos integrado las siguientes características a nuestra solución en automatización de la producción de piezas estructurales para el sector aeronáutico:

- *Multifunction*: desde el layup del material, corte, activación de superficie, corte, inspección... hasta un almacén automático de bobina. Consiguiendo eficiencia, reducción de costes.
- **DRY composites**: En vez de materiales pre-impregnados, utilizamos DRY: NCF (*non-crimp fabrics*) & *woven*.
- *Multiaxial deposition technology*: Unidireccional, ±45 biaxial, ±30 biaxial, triaxial, etc. Ademas de anchos y densidades variables con el mismo cabezal alcanzando una eficiencia y flexibilidad 10 veces mas rápida que ATL > AFP.
- *High accuracy binder activation*: Activación de binder selectivo de alta precisión, una vez mas, ahorrando costes (no materiales pre impregnados y almacenamiento especial) y consiguiendo una mejor consolidación del material evitando micro fisuras.

4. APLICACIONES REALES

Aplicaciones en marcha del uso de la fibra seca en proyectos actuales:

- PARTS INTEGRATION VIA LIQUID MOLDING
 - LATECOERE DOOR
 - A400 PRESURIZED CARGO DOOR
- SECONDARY ESTRUCTURES C17 MLG DOORS B787 FLAPS AND AILERONS
- A380 AFT PRESSURE BULKHEAD
- B787 AFT PRESSURE BULKHEAD AND FUSELAGE FRAMES
- A400 CARGO BAY DOOR (figura 2a y b).
- CSERIES WING STRUCTURE
- UNITED AIRCRAFT MC-21 WING





Figura 2a. A400

Figura 2b. Cargo bay door

5. CONCLUSIONES

- La innovación ágil es necesaria para el progreso.
- Los grandes *players* están poniendo estructuras para que esto suceda.
- Podemos llegar hasta un ahorro del 50%.
- El coste unitario de pieza también se reduciría.
- En piezas grandes la reducción de tiempo seria mayor y costes se reducirían exponencialmente.
- Nuestro proceso ADMP favorece a la integración de las partes.
- Está todo por hacer. La lógica nos lleva de la A a la B. La imaginación nos puede llevar a cualquier parte. Cristalizemosla y trabajemos juntos en cooperación.

REFERENCIAS

- 1. http://www.europapress.es/turismo/transportes/aerolineas/noticia-airbus-lanzaacelerador-negocios-aeroespacial-global-bizlab-20150309122752.html
- 2. http://lithespeed.com/lean-ux-dont-part-1-3-2/.
- 3. www.slideshare.net/amritacaviyente/agile-lean-uxfinal
- 4. https://generalassemb.ly/education/method-to-the-madness-utilizing-ux-design-principles-agile-and-lean-startup-methodologies
- 5. http://blog.ideafoster.com/2015/si-boeing-innova-yo-tambien/
- 6. http://www.wsj.com/articles/at-boeing-innovation-means-small-steps-not-giant-leaps-1428016900
- 7. http://www.europapress.es/turismo/transportes/aerolineas/noticia-airbus-lanza-acelerador-negocios-aeroespacial-global-bizlab-20150309122752.html
- 8. www.danobatcomposites.com
- 9. www.drycomposites.com
- 10. www.danobatgroup.com




Evaluación de nuevos *green composites* como soluciones ligeras al aislamiento acústico

<u>R. del Rey¹</u>, J Alba¹, A. Llopis², I. Guillén²

1. Departamento de Física Aplicada, Centro de Tecnologías Físicas: Acústica, Materiales y Astrofísica, Escola Politècnica Superior de Gandia, Universitat Politècnica de València, España.

2. Departamento de Física Aplicada, Centro de Tecnologías Físicas: Acústica, Materiales y Astrofísica, Escuela Técnica Superior de Arquitectura, Universitat Politècnica de València, España.

RESUMEN

Los avances tecnológicos en el campo de la ingeniería de los materiales están ayudando en el ámbito de la ingeniería civil y la arquitectura, no solamente a cumplir con los criterios de calidad exigidos, sino además, a cumplir éstos parámetros establecidos respetando el medio ambiente. La oferta de nuevos productos técnicamente avanzados con el valor añadido de ser productos sostenibles está consolidando lo que se conoce como eco-materiales, materiales ecológicos o *friendly materials*. Estos nuevos productos pueden satisfacer necesidades del ser humano protegiéndolos, por ejemplo, del ruido. El ruido es uno de los grandes contaminantes a nivel mundial. Está presente en los edificios, en los medios de transporte, en las zonas de ocio, etc. El aislamiento acústico es la técnica que se utiliza para reducir el efecto del ruido en todos los casos citados. En el caso de la edificación, las soluciones más comúnmente utilizadas como elementos ligeros, son las placas de yeso laminado, o bien, combinaciones de éstas.

En este trabajo se estudia la mejora del aislamiento acústico a ruido aéreo con nuevos materiales tipo composite. Los materiales estudiados son *green-composites* elaborados con tejido de lino y resina de poliéster. Se evalúa así la posibilidad de utilizar como alternativa a las soluciones ligeras comunes para el aislamiento acústico, composites 100% reciclables, que al llegar al final de su vida útil podrán de nuevo re-utilizarse.

PALABRAS CLAVE: Fibras textiles, fibras naturales, refuerzo, Aislamiento Acústico.

1. INTRODUCCIÓN

En la actualidad, el aislamiento acústico es uno de los problemas que se plantean en la construcción en España. Las fuentes de ruido se encuentran tanto dentro como fuera de los edificios y son cada vez más numerosas (electrodomésticos, sistemas de reproducción de sonido, el tráfico, etc.). Con la reciente publicación del Documento Básico de protección frente al ruido del Código Técnico de Edificación español [1] (Real decreto 1371/2007), las exigencias en la regularización de la protección frente al



ruido de los ciudadanos han aumentado. Esto ha creado la necesidad de buscar nuevos materiales compuestos que cumplen con los nuevos códigos de construcción acústicas requeridas. Durante las dos últimas décadas la ivestigación y avances en la explotación y aplicación de fibras naturales como refuerzo de plásticos en los composites ha ido aumentando de forma notoria [2]. Algunas de las ventajas que presentan las fibras naturales frente las fibras sintéticas son: renovables y no abrasivas, más económicas, abundantes en la naturaleza y de fácil y no contaminante preparación durante la manipulación de las mismas.

En este trabajo se muestran resultados de composites elaborados a partir detejido 100% lino y resina de poliéster. La resina utilizada es tipo epoxy [3], lo que contribuye aún más, al respeto al medio ambiente. Se muestran resultados de cómo se pueden utilizar placas elaboradas a partir de éstos composites como soluciones ligeras a aislamiento a ruido aéreo, con valores comparables con las tradicionales placas de yeso. Ya existen resultados que avalan la posibilidad de una construcción más sostenible utilizando este tipo de *"friendly"* materiales [4].

La Directiva 89/106/CEE de productos de construcción con la publicación del Reglamento (UE) nº 305/2011 del Parlamento Europeo y del Consejo, que entró en vigor de forma completa en julio de 2013, manifiesta literalmente las prioridades en cuanto a legislación de construcción se refiere "..*a*) la reutilización y la reciclabilidad de las obras de construcción, sus materiales y sus partes tras la demolición... c) la utilización de materias primas y materiales secundarios en las obras de construcción que sean compatibles desde el punto de vista medioambiental.". En este contexto se puede utilizar el concepto de eco-material, que se desprende de la lectura de sus puntos a) y c).

2. DESARROLLO

En este punto se describen de forma muy breve los ensayos de caracterización mecánica realizados en los laboratorios de la Escuela Politécnica Superior de Alcoy de la UPV. Detalles de éstos ensayos así como los resultados de caracterización mecánica se detallan en [5]. Se muestran también los ensayos de caracterización acústica realizados en la Escuela Politécnica Superior de Gandía, de la Universidad Politécnica de Valencia. Se han realizado ensayos de distintas configuraciones de éstos composites. Se ha evaluado el aislamiento acústico a ruido aéreo, utilizando una cámara de transmisión para pequeñas muestras. El hecho de disponer de éste laboratorio de ensayo de reducido tamaño es fundamental para la evaluación y diagnóstico de materiales todavía en fase de investigación, ya que nos permite obtener valores de aislamiento a ruido aéreo, con poco más de 0.5 m² de superficie de muestra, frente a los 10 m², aproximadamente, que se necesitan en los laboratorios normalizados.

2.1 Caracterización Mecánica

Desde el punto de vista de la caracterización mecánica de este composite. En primer lugar se ha evaluado su comportamiento elástico. Se obtiene el módulo de elasticidad de los composites mediante la relación entre la tensión y la deformación [6-8] (figura 1).





Fig. 1. Probeta correspondiente a la dirección de 0° y tipo de galga extensométrica utilizada para determinar la deformación unitaria del material. Direcciones en las que se han extraído muestras.

Los resultados que se obtienen de tensión de rotura, alargamiento, módulos de elasticidad, factor de pérdidas y módulo de Young, se pueden encontrar en [5].

2.1 Caracterización Acústica

De manera genérica el índice de reducción sonora, R, se puede obtener a partir del coeficiente de transmisión, $\tau(\theta)$, que representa la energía transmitida respecto a la energía incidente en función del ángulo de incidencia en la pared de ensayo [9-11], R= - 10log τ . El coeficiente de transmisión se puede obtener mediante expresiones teóricas [9], o bien a partir de ensayos en cámara de transmisión [12]. En la Escuela Politécnica Superior de Gandía, se dispone de dispositivos y laboratorios de ensayo para materiales en plena fase de investigación, dónde en muchos de los casos es muy complicada y de coste económico elevado construir muestras de tamaños "normalizados" para poder realizar los ensayos descritos en la normativa. En concreto, se dispone de una cámara de transmisión de tamaño reducido, para poder conocer los valores del aislamiento a ruido aéreo (R) de muestras entorno los 0,5 m². Detalles de la construcción de éste pequeño laboratorio, así como de la calibración del mismo, se pueden encontrar en [13].

3. RESULTADOS

En este apartado se muestran los resultados de los valores del aislamiento a ruido aéreo (R), en función de la frecuencia, así como también valores globales, de las configuraciones estudiadas a partir de los composites que se presentan en este trabajo. Las configuraciones estudiadas han sido: 1) placa de composite de 5mm de espesor (1PC-5mm), 2) doble placa de composite de 5 mm de espesor (2PC-5mm), 3) sándwich de doble placa de composite con una capa de polietileno de 3mm de espesor (2PC con PE), 4) sándwich de doble capa de composite con espuma reciclada de 40mm (2PC-copopren) y 5) sándwich de doble capa de composite de 3mm con polietileno (3mm) más copoprén (40mm).

El polietileno utilizado en las configuraciones 3) y 5) es muy común en la edificación como material elástico para reducir la transmisión de ruido de impacto. En este trabajo, ha sido utilizado para reducir las posibles resonancias que pudiesen aparecer entre las capas. La espuma reciclada (copoprén) utilizada en las configuraciones 4) y 5) ha sido muy estudiada como material absorbente acústico [14]. En la figura 2 se muestran los resultados, por frecuencias, para las configuraciones desde la 1) hasta la 5).En la figura 3 se comparan algunos de éstos resultados con configuraciones de placa de yeso de





13mm (PYL-13mm). En la figura 4 se comparan los valores globales.

Fig. 2. Aislamiento a ruido aéreo para las cinco configuraciones con composite estudiadas en la cámara de transmisión de tamaño reducido de la escuela Politécnica Superior de Gandia.



Fig. 3. Comparación de las configuraciones 2) y 5) con yeso laminado.





Fig. 4. Comparación de valores globales del aislamiento a ruido aéreo para algunas de las configuraciones estudiadas, con configuraciones de palcas de yeso.

3. CONCLUSIONES

En este trabajo, *green composites* elaborados a partir de lino se muestran como soluciones ligeras al aislamiento de ruido aéreo. El comportamiento mecánico de estos composites, junto con su relativa ligereza y las propiedades acústicas que presentan, muestran similitud con las soluciones ligeras de yeso laminado que comúnmente se utilizan en las construcciones.

Los valores del índice de reducción sonora, R (dB), que nos informa del aislamiento a ruido aéreo, que se muestran en este trabajo de las configuraciones a partir de los composites de lino, muestran valores muy similares a las mismas configuraciones elaboradas con placas de yeso, con una reducción del espesor muy importante. Al comparar, por ejemplo, la configuración 2, doble placa, se obtiene 1 dB de diferencia utilizando placa de yeso o composite, y se ha conseguido reducir el espesor de la solución desde los 26 mm hasta los 10 mm. La mayor diferencia, en cuanto a globales, se observa con la configuración 5), sándwich de doble placa con polietileno y espuma de 40mm. En este caso la diferencia es de 5 dB, siendo 10 mm mayor la configuración elaborada con placa de yeso.

Será necesario, no solamente buscar nuevas combinaciones de distintos materiales, sino además, conocer el ciclo de vida de éstas para poder así cuantificar su impacto ambiental.

AGRADECIMIENTOS

En este trabajo se presentan resultados del proyecto BIA2013-41537-R (BIAEFIREMAT "Desarrollo de nuevos eco-materiales y soluciones constructivas sostenibles para edificación basado en el uso de residuos y materias primas renovables") que está financiado por el Ministerio de Economía y Competitividad de España y cofinanciado con fondos FEDER., dentro del Programa Estatal I+D+I orientada a los Retos de la Sociedad 2013.



REFERENCIAS

- 1. REAL DECRETO 1371/2007, del 19 de Octubre por el que se aprueba el "Documento Básico de Protección frente al ruido" del Código Técnico de la edificación.
- HABIBI, Y., EL-ZAWAWY, W. K., IBRAHIM, M. M., AND DUFRESNE, A. (2008). Processing and characterization of reinforced polyethylene composites made with lignocellulosic fibers from Egyptian agro-industrial residues *Compos. Sci. Technol.* 68(7-8), 1877-1885.
- BERTOMEU D., GARCÍA-SANOGUERA D., FENELLAR O., BORONAT T., BALART R. (2012). Use of Eco-Friendly Epoxy Resins from Renovable Resources as Potential Substitutes of Petrochemical Epoxy Resins for Ambient Cured Composites with Flax Reinforcements. *Polymer Composites*, 33 (5), 683-692.
- 4. REIXACH R., DEL REY R., ALBA J., ARBAT G., ESPINACH F.X., MUTJE P. (2015). Acoustic properties of agroforesty waste orange pruning fibers reinforced polypropylene composites as an alternative to laminated gypsum boards. *Construction and Building Materials*. *77*, 124-129.
- JULIÀ E., DEL REY R., BERTÓ L., SEGURA J., GADEA J.M, ALBA J. (2015). Preliminary results of the research project entitled "Development of new eco-materials and sustainable constructive solutions based on the use of waster and renewable raw materials in building acoustics". 22nd International Congress on sound and Vibration. Florence, Italy, 12-16 July.
- 6. UNE-EN ISO 527-1:2012. Plásticos. Determinación de las propiedades en tracción. Parte 1: Principios generales.
- 7. UNE-EN ISO 527-2:2012. Plásticos. Determinación de las propiedades en tracción. Parte 2: Condiciones de ensayo de plásticos para moldeo y extrusión.
- UNE-EN ISO 527-4:1997. Plásticos. Determinación de las propiedades en tracción. Condiciones de ensayo para plásticos compuestos isotrópicos y ortotrópicos reforzados con fibras.
- OKURA K. SAITO Y. (1978) Transmission Loss of Multiple Panels Containing Sound Absorbing Materials In A Random Incidence Field. Internoise 78. 637-642.
- ALBA J., RAMIS J., LLINARES J. (2001). Caracterización de capas impermeables a partir de medidas de aislamiento. *Revista de Acústica*, 32, 11 – 15).
- 11. ALBA J., RAMIS J. (2003) Modelling of impervious layers from measurements of the sound reduction index. *Applied Acoustic 64. 385-400*.
- 12. UNE-EN ISO 10140:2011. Acústica. Medición en laboratorio del aislamiento acústico de los elementos de construcción.
- 13. ALBA J., BERTÓ L., DEL REY R. (2014). Validación de una cámara de transmisión a escala para medidas de elementos ligeros. 45° Congreso Español de Acústica. Tecniacústica 2014. Múrcia.
- 14. DEL REY ET AL. (2012). An empirical modelling of porous sound absorbing materials made of recycled foam. *Applied Acoustics* 73, 604-609.



Multispar horizontal tail plane cocured T-joints structural validation: from initial design to final validation

C. García, S. Crespo

1. Airframe Research and Technology Department. Airbus Operations S.L. Spain. <u>carlos.garcia@airbus.com</u>; <u>soledad.s.crespo-pena@airbus.com</u>

ABSTRACT

Some years ago, assuming some challenges for saving weight and cost, Airbus Research and Technology launched a project for developing a Multispar Horizontal Tail Plane concept. After performing complex and detailed design and sizing processes, a final one-shot concept was presented and some prototypes were manufactured. Nevertheless, a structural detail, due to its complexity and the Horizontal Tail Plane Torsion Box way of working, required to be studied in detail. This paper summarizes the final steps of the development implemented for analyzing, assessing and statically validating, the referred structural detail.

KEYWORDS: Cocured T-Joints, Multispar, Horizontal Tail Plane

1. INTRODUCTION

In the frame of Horizontal Stabilizer (also called Horizontal Tail Plane -HTP-), a new high integrated CFRP Multispar torsion box concept is developed by the Airbus Spain Research&Technology Department. The main targets of the project consist in achieving cost and weight savings.

Airbus HTP Multispar is divided in three cells by means of eight C-shaped spars grouped in pairs. The intermediate C-shaped spars (a) have extended spar flanges and are folded at the free edges to form a stringer web (b) together with the adjacent spar. The Multispar structure also integrates the rear and front spars (c,d), and upper (e) and lower covers (f). See Figure 1.





Other components of the HTP structure, such as leading and trailing edges and elevators, are assembled later with the torsion box. For additional details, Ref. [1] describes the Airbus Multispar torsion box. The main advantage of the concept is the complete integration in a one-shot manufacturing process.

In the project development, complete detailed design and sizing processes have been performed. Based on an initial Global Finite Element Model (GFEM), critical areas from the torsion box have been detected. These areas correspond to the Cocured T-Joints Spar Radius. As next step, a Detailed Finite Element Model (DFEM) of the complete torsion box has been developed in order to accurately assess, from static point of view, the structural behavior of the radius. This DFEM has confirmed the conclusion from the GFEM and have identified three critical zones (A, B and C). A last step has been implemented, going to linear and non-linear Detailed Finite Element Models of these three critical T areas themselves and their interfaces.

As structural validation of the previous numerical results and conclusions, two specific subcomponent tests have been launched, performed and completed. The tests arrangements are illustrated in Figure 2 and have consisted of: torsion test at the tip area of the torsion box (subcomponent test 1) and load introduction area test at the rear support zone (subcomponent test 2).



Figure 2. HTP Multispar subcomponent tests arrangements

The test results have shown that no damages appear at the Cocured T-Joints Spar Radius before Ultimate Load (UL). Even more, the failure of the specimens have always taken place out of those Cocured T-Joints Spar Radius areas. Nevertheless, it must be remarked that the tests have always been performed at ambient conditions (room temperature and dry environment) and without impacts and defectology at the critical areas.

Taking into account the status at this point, the uncertainty about the structural Cocured T-Joints Spar Radius has remained. In addition to this, working on a multispar concept where significant roving areas are present, an opportunity to reduce radius areas for weight saving has appeared. Due to this fact, specific static Tests of T-profiles reproducing the Spar Radius areas, have been launched. Different procedures for testing



T profiles are known but, trying to go step further, specific tests arrangements have been defined. The difference in the approach consists in trying to reproduce the real deformations (from the complete torsion box DFEM) and structural status of our T details.

2. METHODOLOGY

Based on the statements presented in the INTRODUCTION and once the critical areas were clearly identified, the first task was the definition of the Detail Tests specimens geometry/dimensions and load arrangements. Concerning the specimens geometry and dimensions, composite T-profiles of 300x300x300mm, composed by three preforms and a roving, were manufactured. See Figure 3.



Figure 3. Test specimens description

Focusing on the load arrangements, the idea was clear: the deformation and the load internal status at the specimens had to be representative of the ones existing at the complete torsion box DFEM for the critical selected areas (referred as A, B and C). Figure 4 shows, as illustration, the study and final Detail test configuration for zone A.



Figure 4. Final Detail test configuration zone A



Apart from selecting the areas, variability in the Detail tests was decided to be included. Three radius configurations (10mm., 5mm. and 10mm. without reinforcement) were defined for each zone based on the premise that reduction of radius would imply weight saving in terms of rovings. Defectology was included in some specimens for each zone and radius configuration. Table 1 summarizes the test specimens.

Zone	Configuration	Defectology	Number of specimens
	0	Intact	3
А	(Nominal radius 10mm.)	Delaminations	2
	1	Intact	2
	(Radius 5mm.)	Delaminations	2
	2 (Radia-10mm merchlancement 509 plics)	Intact	2
		Delaminations	2
	U	Intact	2
B	(Nominal radius 10mm.)	Delaminations	1
	1	Intact	2
	(Radius 5mm.)	Delaminations	1
	2	Intact	2
	(Radius 10mm, no reinforcement 90º plies)	Delaminations	1
c	O (Nominal radius 10mm.)	Intact	2
		Delaminations	1
	1	Intact	2
	(Itadius 5mm.)	Delaminations	1
	2	Intact	2
	(Radius 10mm, no reinforcement 90º plies)	Delaminations	1

Table 1. Test specimens

Tests were performed according with the sequence presented in Figure 5. Inspections were performed by means of ultrasonic techniques.



The specimens were equipped with 5 single strain gauges (located close to the radius area on the composite preforms the T is composed of) –Figure 3 showed it- and two displacement transducers, which register respectively strain levels and displacements. Two video cameras and a microphone recorded any evidence during the test, detecting failure and noises.

After tests completion, specific Detailed Finite Element Models of the specimens particular Tests were created, trying to correlate the tests, to assess the load when damage appeared (by means of Virtual Crack Closure Technique -VCCT-) and to evaluate the Cocured T-joints interface stresses (by means of surface interface elements).

3. RESULTS

This part presents the main test results: first of all, ratio *strain level/strain at Ultimate Load* (at first noise and rupture) for all the specimens; secondly, damage characterization and finally, correlation with the specific specimens DFEMs.



3.1. Ratio strain level/ strain at Ultimate Load

Figure 7 shows, taking as reference Ultimate Load strain level, the strain value at first noise and at failure. It must be remarked that, for all the specimens, no change appeared on the strain linear measurements up to rupture. As it can be seen, both events always took place above Ultimate Load strain level.



Figure 7. Strain results



3.2. Damage characterization

As it was expected, the structural failure that occurred during testing, was the one appearing among the different composite preforms that constituted the Ts and the rovings. See Figure 8.



Figure 8. Strain results

3.3. Correlation with specimens DFEMs

Specimens DFEMs correlation led to the following remarks:

- 1. Deviation between tests results and DFEMs predictions was lower than ten per cent in all the cases.
- 2. VCCT simulations showed good correlations respects to tests initial failure loads.
- 3. Interfaces shear and peeling stresses were obtained from the DFEMs for the different configurations. These values were associated with the specific mesh size (1mm x 1mm) implemented in the models and they established a reference for future simulations with similar geometry, materials, modelling criteria and other significant variables.

4. CONCLUSIONS

Multispar Cocured T-joints structural detail is statically validated. Final detail T-Joints tests results show that current design fulfils all the structural requirements and analysis predictions match with reality. Additionally, based on the project results, a cost and weight saving opportunity is identified associated with radius area reduction.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors would like to acknowledge involved colleagues from Airbus Operations, CT Ingenieros, TEAMS S.L. and APPLUS S.L. for their contribution to the project.

REFERENCES

1. LÓPEZ MUÑOZ, M.P.; CRUZ-DOMÍNGUEZ, F.J.; CANO, J.D. (2007). Multispar torsion box made from composite material. Patent WO2008132251.



Blindajes ligeros de materiales compuestos complejos

E.Cano, P.Baquero

1. Servicios de Tecnología, Ingeniería e Informática. Sertec Engineering S.L. eduardo.cano@sertec.net

RESUMEN

El proyecto, nombrado por Sertec como TMAC07 consiste en el desarrollo, ensayo y certificación de un material ligero multicapa destinado a proporcionar blindaje balístico según la norma STANAG 4569 Ed2. El proyecto pretende alcanzar niveles de protección K2 y K3 siendo deseable el nivel K4. Los resultados obtenidos en los ensayos proporcionan datos más que satisfactorios en el comportamiento del TMAC07 en cuanto al nivel de protección balística deseado y en cuanto a sus requisitos de ahorro de peso frente a blindajes convencionales, así como presentar un coste más que competitivo. En el caso de la primera generación de materiales TMAC07 los ahorros de peso conseguidos están en torno al 60% frente a blindajes convencionales de acero balístico y el coste aproximado puede situarse en un 25% menor que el equivalente en acero. Comparativamente a los blindajes actuales de material compuesto, el ahorro en peso conseguido está en torno al 10–15% y el coste se sitúa en un 50% menor.

PALABRAS CLAVE: Blindaje ligero, STANAG 4569, TMAC07

1. INTRODUCCIÓN

El estudio de la balística terminal es un campo amplio y diverso. Se trata de la penetración física de una amplia clase de materiales por una amplia clase de proyectiles. Algunos de los proyectiles tienen mecanismos de penetración sobre la base de altas velocidades y energías abrumadoras, y otros en la capacidad de enfocar una cantidad máxima de energía en un pequeño punto. A pesar de la enorme cantidad de posibles amenazas entrantes, los diseñadores de armaduras deben desarrollar soluciones que tengan sentido para proteger a los soldados que puedan encontrarse con la amenaza. La OTAN ha desarrollado un conjunto de especificaciones que sus fuerzas pueden encontrar en todo el mundo. La especificación original fue escrita en mayo de 1999 e incluyó cinco niveles crecientes de magnitud de la protección balística. En mayo de 2004 fue revisado para incluir la fragmentación, las granadas y las amenazas de explosiones de minas. Las amenazas que esta especificación STANAG 4569 cubre son típicas para el campo de batalla europeo. Una forma de derrotar a las amenazas que figuran en esta especificación es a través del uso de sistemas de armadura metálicas monolíticas tradicionales. Estos sistemas están bastante bien investigados, y podrían ser fácilmente adaptados a cualquiera de los nuevos vehículos en fase de desarrollo. El problema es que con el fin de derrotar a las amenazas modernas, que son cada vez más letales, se requiere una enorme cantidad de la armadura tradicional. Esta cantidad de armadura a menudo sobrepasa la suspensión y los sistemas de propulsión de los vehículos ligeros blindados convirtiéndolos en lentos, engorrosos y poco fiables.



2. BLINDAJES LIGEROS

Debemos realizar un esfuerzo por desarrollar soluciones de blindaje ligero, que no sólo puedan detener las amenazas balísticas, también se puedan integrar en la base del vehículo para proporcionar barreras de protección estructurales y contra incendios. Los blindajes de material compuesto se consideran a menudo para aplicaciones donde el ahorro de peso es esencial. Sin embargo, la armadura compuesta a base de fibra requiere un material de revestimiento duro con el fin de detener proyectiles perforantes. El sistema empleado en nuestro caso para amenazas perforantes es de un frente de baldosas de cerámica con un soporte compuesto y finas láminas de acero. Cuando se emplea la armadura de múltiples componentes, se convierte en un macro-compuesto multicapa que añade un nivel de complejidad a la situación, y la exploración de todas las posibles iteraciones para la optimización se hace con un alto consumo de tiempo y dinero. Se precisa, pues de modelos analíticos y numéricos para reducir la cantidad de costosas pruebas de balística que se requieren.

Independientemente de la naturaleza de la placa frontal a base de cerámica, ahora está bien establecido que una placa de respaldo de polímero (Kevlar, aramida, fibra de vidrio, o de vidrio S2) o metálico es vital para generar blindaje balístico. La placa frontal de cerámica dura desempeña la función de despuntar el proyectil y la inducción de una onda de choque destructiva en el proyectil en el impacto. El material de soporte más suave (polimérico y/o metálico) actúa como un "receptor" para los fragmentos rotos residuales en la prevención de la penetración en el objetivo. Prácticamente toda la energía cinética del proyectil debe ser absorbida a través de la deformación y el fallo del laminado compuesto reforzado. El laminado también sirve para proporcionar integridad física al sistema de armadura y proporcionar protección al entorno. La respuesta dinámica del sistema de blindaje cerámico compuesto polimérico se verá fuertemente influenciada por la rigidez del composite. Idealmente, las necesidades de material compuesto son, ser lo suficientemente rígido para soportar la cerámica durante el impacto, pero lo suficientemente compatible para permitir una alta deformación de la fibra y la absorción de la energía de los fragmentos de proyectil durante la deformación. La propuesta de tecnología de blindaje compuesto ligero avanzado está dirigida principalmente para aplicaciones de protección balística militares y civiles, en vehículos tácticos terrestres como Hum-vees y jeeps, en una variedad de FMTV (familia de vehículos tácticos medianos) y vehículos de seguridad así como aeronaves tanto de ala fija como helicópteros. Con respecto a los vehículos tácticos anteriores, las dos áreas de aplicación más importantes son: (i) las puertas y cabina de estructura de protección contra varios fusiles de asalto y (ii) el techo y el vientre para la protección contra granadas, minas, etc

Si se desarrolla y se utiliza con éxito en estas áreas de aplicación crítica, la tecnología no sólo ofrece protección balística superior, sino también un ahorro de peso (menor densidad de área) en comparación con la armadura metálica convencional. Por otra parte, esta armadura de compuesto reforzado se puede utilizar ya sea como un reemplazo para la armadura existente o como un "complemento" (para el que la cerámica reforzada podría ser adecuada por sí misma). Además de la protección móvil o móvil-objetivo, la innovación propuesta podría también encontrar su camino en aplicaciones estacionarias para protección de refugios, bunkers, etc.





Fig. 1.: Ejemplo de aplicación de blindajes en un helicóptero



Fig. 2.: Blindajes en Vehículo terrestre ligero



Fig. 3.: Blindajes en Vehículo terrestre pesado



Fig. 4.: Configuración de blindajes en cabina para un A330



3. PIEZA COMPLETA VS ADD-ON. ANCLAJES

Uno de los aspectos a tener en cuenta a la hora de proporcionar un blindaje para un vehículo es la posibilidad de elegir entre placas "add-on", es decir, placas añadidas a la estructura original del vehículo o bien la opción de sustituir las partes originales del vehículo por piezas semejantes fabricadas con material balístico. Ambas opciones presentan sus pros y sus contras. Las piezas añadidas cuentan con la ventaja de tener formas sencillas, a menudo planas con la facilidad constructiva que ello supone, además dichas piezas serán fácilmente desmontables lo que las convierte en intercambiables entre diferentes vehículos del mismo modelo en función de las necesidades: a cambio en este caso el peso de las placas se suma al propio peso de la estructura original del vehículo. Para el otro caso, la fabricación de las mismas piezas que constituyen la carrocería o el fuselaje del vehículo en material balístico, la ventaja estriba en que no se añade peso extra y en la posibilidad de sustituir partes completas dañadas del vehículo, sin embargo, en función de la posible curvatura de las piezas su fabricación puede complicarse excesivamente (no olvidemos que en estos casos la complejidad se mide en términos estrictamente económicos). En el tipo de protecciones que nos ocupa que constan de una capa cerámica, a medida que la curvatura de una pieza aumenta nos veríamos obligados a disminuir el tamaño de las losetas cerámicas para posibilitar la adaptación a la forma final, esto implica que la zona de espacio entre losetas sea proporcionalmente mayor, resultando de este modo la aparición de zonas de debilidad en el blindaje. Como ya sabemos a partir de los primeros ensayos, el comportamiento del material no es el mismo si el impacto se produce en el centro de una loseta que si se produce entre dos losetas ya que aunque sigue existiendo protección balística la zona dañada del panel puede ser considerablemente mayor. La opción de fabricar una pieza de cerámica integral con la forma de la pieza estructural en cuestión queda descartada por la inasumible elevación del coste de fabricación salvo que se tratase de grandes series de piezas.



Fig. 5.: Pieza de blindaje del lateral de una camioneta

Refiriéndonos a la opción "*add-on*" es interesante comentar el tema de los anclajes de las placas balísticas a la estructura del vehículo. Entre las múltiples opciones disponibles, cabe diferenciar aquellas en las que se hace necesario actuar mecánicamente sobre la estructura del vehículo realizando taladros para la fijación de los paneles y aquellas en que no se realizan taladros, bien por no ser necesarios o por no existir acceso posible a la cara opuesta de la estructura.



En el primer caso, se contemplan al menos dos posibilidades:

• Tornillos que atraviesan la placa balística



Fig. 6.: Anclajes de placas balísticas I

Tornillos situados entre dos placas balísticas



Fig. 7.: Anclajes de placas balísticas II



Fig. 8.: Ejemplo de anclajes de placas balísticas al suelo y paredes

Para el segundo caso, anclajes que no necesitan taladrar la estructura del vehículo, los paneles de suelo pueden ser fijados al suelo mediante un sistema de "Velcro" (*Hook and Loop*). El hardware de instalación estándar utiliza un sistema accesorio de "*hook and loop*" que resiste elevadas fuerzas "G". El área de banda de "*hook and loop*" que se aplica a cada panel se determina mediante una fórmula matemática basada en el peso del panel. Se proporcionan plantillas para el integrador que repiten la forma de cada panel. Estas plantillas guían la fijación de bandas de "*hook and loop*" al vehículo para que coincida con los laterales de los paneles.





Fig. 9.: Anclajes de placas balísticas III (Hook and Loop)



Fig. 10.: Ejemplo de anclajes de placas balísticas a suelo (hook and loop)

4. CONCLUSIONES

En resumen, la aplicación de materiales balísticos avanzados en el blindaje de vehículos tanto de carácter civil como militar está suficientemente avanzada y estudiada como para ofrecernos múltiples soluciones ingenieriles de integración. En cualquier caso, se hace necesario disponer de un proyecto concreto de aplicación dónde, en función de los problemas específicos que cada configuración pudiera proponer, se estudiase la solución más conveniente.

En el proyecto que nos ocupa, una vez logrados los objetivos de optimización del material en términos de protección balística, ahorro de peso y coste competitivo parece claro concluir que su aplicación práctica en el blindaje de vehículos no ofrecerá más dificultades que aquellas que se deriven de las características concretas del vehículo.

AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer su apoyo, colaboración y magnífica disposición a los integrantes de la Subdirección General de Planificación, Tecnología e Innovación (SDGPLATIN), así como agradecer su inestimable ayuda y profesionalidad al personal de ensayos balísticos del Instituto Tecnológico de La Marañosa (ITM). Ambos organismos son dependientes de la Dirección General de Armamento y Material (DGAM) del Ministerio de Defensa de España.



Most innovative CFRP solutions for AIRBUS A350XWB RFE S19 airframe: Co-cured shell and integrated RTM door frame

J. Sanchez, R. Avila, D. Cerezo, F. Muñoz, F. Escobar, J.M. Blanco, M. Huertas Airbus Operations S.L., Getafe, Spain.

SUMMARY

A350XWB S19 features brand-new 360° integrated co-cured shell (5.6 m long x 4 m width) as well as integrated co-injected access RTM-door-frame; both including end-toend concurring tasks on material development, design & stress, manufacturing process, etc. till full industrialized solutions for high production rates. Both S19 360° shell and integral RTM-frame are the summit of A350 dedicated development plan, as well as concerned R&D & R&T projects (and Airbus previous experience on ATL/AFP cocured and co-bonded panels and advanced RTM designs for SA, LR & A380 as well).

Concerning M&P a new prepreg material has been developed in the frame a collaborative programme call ACI (Airbus Composite Initiative). Inside this programme a specific project has been performed with Hexcel in order to develop a new IM carbon fiber prepreg material with improved mechanical properties as well as improved manufacturing characteristics.

To be highlight on parts design the full concurrent approach on full DMU integration & PDM management on top on the key Design aspects as: New specific Stress Methods, Advanced NL Stress analysis & Structural Testing and Certification approach. Design most relevant concepts are: Specific CFRP design/stress rules to S19 skin lay-up and complex RTM parts compatible to minimum weight design; customized ply-by-ply and 3D Cad/Cam design tools and optimised light-weight lightning strike protection.

On Certification A350XWB airframe is based upon full integrated test Plan (Static and F&DT), as well as stress/design methods validation and derivation of design allowable values. "Pyramid of Test" approach includes: Generic tests for data used in design (M&P, NSDW & SDW); Tests of specific components to validate design (panels, Elements); & Full-Scale Certification Tests Static & F+DT. Worthy to remark that S19 design poses significant certification challenges due to the use of brand-new material and process but, on top, to its hybrid structures Alu/CFRP (+Ti) and full-scale proof testing as well.

This paper includes the key aspects on Manufacturing Process & Industrial systems as: Advanced AFP process for 360° skin, tool design for Full 3D Alum mandrel, dedicated industrial systems for de-moulding, edge-trimming & drilling, NDT and dimensional checks & fully customized RTM cell for door-frame.



KEYWORDS: CFRP, Structure, Certification, Test, Technology, Manufacturing, Assembly, RTM, AFP

1. INTRODUCTION

Fuselage S19 Airframe design is made of following main structural elements (fig. 1):

- CFRP 360° (full barrel) shell with co-cured Skin/Stringers
- Frames & Frame joints (Al & CFRP)
- CFRP Access Door-Frame
- CFRP HTP-Cut-Out Beams
- FR102/HTP-rear Integration
- THSA-fitting/HTP-fwd attachment



Fig. 1. S19 Airframe & Internal Structure

2. MATERIALS

Composite material used for manufacturing of Section 19 skins has been developed in collaboration with Hexcel Composites inside the framework of a collaboration project with Hexcel called Airbus Composite Initiative project (ACI).

A prepreg material with denomination M21E/IMA has been developed and adapted to Airbus needs with different grades and presentations. This material is an interleaved 180°C curing, epoxy resin with intermediate modulus carbon fiber.

Textiles and infusion materials already qualified and in use in A380 have been further exploited in A350 Section 19 CFRP RTM frames which are manufactured, although under more severe forming constraints imposed by A350 tailcone geometry.

The most significant challenge has been the development of the integrated THSA door frame, a large component that integrates longerons, lintels and frames in a single RTM component. The fact of delivering all those former parts in 1 single part would save a lot



of time in assembly although the big challenge was to achieve it within required tolerances.

3. CFRP PARTS CONCURRENT DESIGN AND MANUFACTURING

Specific A350 S19 design and development approach for Composites requires the early and continuous concurrent work among key actors as M&P, Stress, Design and Manufacturing (+Procurement, etc.) during the concept and definition of the component to design the optimum component for performance and production rates.

3.1 Integrated Design Approach, Methods & Tools

S19 Overall Design, including large CFRP parts is based upon a common 3D-as-Master philosophy i.e., Full-DMU-Integration & PDM management with 3D design solution (DS)/Design Data Set (DDS) used as single reference.

3.2 S19 Large CFRP parts Specific Design

Specific Design Work for S19 Composite parts is a step ahead versus previous industry standards. S19 detailed design (and composite parts) is based on:

- Dedicated/Customized Design/Stress rules, process, methods & tools.
- CFRP design principles with specific enhanced rules for AFP complex 3D skin and Integrated RTM-Frame
- Customized ply-by-ply and 3D CAD/CAM design tools
- Optimized light-weight lightning strike protection.
- Customized Airframe surface & corrosion protection.

3.3 Sizing stress & FEM Approach

On the stress / strength justification side, extensive use of advanced detailed FEM models (DFEMs) is done and, first time in Airbus, intensive use of full scale component "Virtual-testing" based upon an advanced non-Linear model (NL ViFST, Fig. 2).



Fig. 2.- S19 VIFST



3.4 S19 Integrated Co-Injected RTM Frame

RTM-Door-Frame design is one of the largest parts in current airline design made by Injection/Infusion technologies. It's designed as single co-injected part made out of: 2 longerons, 2 lintels and 4 frame sectors (Fig 3). Door-Frame integral design reduces heavy large bolted joints with direct benefits on weight and RC's saving. Integrated frame design is optimized for RTM6 resin and Woven Fabric & UD-Fabric

Integrated frame design is optimized for RTM6 resin and Woven Fabric & UD-Fabric textiles and has customized ply-by-ply and 3D CAD/CAM design tools.

RTM process was improved in such way, that for A350 it has been created a new process patented under the name of HARTM (High Accuracy RTM). The process is based on the use of a double curing cycle with a partial polymerization of the resin in the first one, so as the 2nd cycle, out of the injection tooling, can be dedicated to achieve high tolerances on the interface with the fuselage, correcting possible spring backs coming from 1st cycle. More details in European Patent Number EP12382241.3

3.5 S19 360° -Barrel Co-Cured Shell

S19 Shell features single-piece 360° AFP co-cured skin with hat-section ATL-hotformed stringers (Fig 4); ATP skin design is optimized to mid-grade 1/4'' tow system. Design takes maximum benefits of specific design/stress rules on skin lay-up fiberplacement-schedule for every reference ply-orientation courses & tows gaps/overlaps criteria, ply coverage, complex ply-drop-off & ramps IML architecture, both hoop and length-wise, to optimize design from very thick top VTP-Joint-flat area (16+.mm) down to 2.mm less loaded skin, customized hat-stringers run-outs, etc., including dedicated test plans to derive design / stress allowable values for optimum sizing and weight challenge.

Shell design is also driven by special requirements concerning the manufacturing process, curing-tool design and industrial systems, with great challenges due aggressive & complex 3D-tool-mandrel geometry at HTP side interfaces and stringers arrangement compatible with the curing & demoulding process.

Design to manufacturing is managed by Airbus' concurrent process based upon socalled Data-Drops (DD's) schedule, with progressive Design/Sizing data release according to detailed technical criteria and data agreed and endorsed among the key actors as SDW + ME + Program-PDT.



Fig. 3.- RTM techno evo to A350-S19



Fig. 4.- S19 360° co-cured shell



4. S19 CERTIFICATION

Regulations Requirements are fundamental to airframe Design and Manufacturing. A350XWB airframe Certification is based upon full integrated Building-Block "Pyramid of Tests" approach test Plan (Static and F&DT, Fig 5), as well as stress/design reliable and validated methods and derivation of design allowable values.



Fig. 5.- S19 Certification Test Pyramid

Certification Plan addresses following airframe key aspects:

- Design values and methods developed for specific features of S19, validated with relevant tests at different level of pyramid.
- FEMs with different detail levels, appropriate to analyze the different behavior (from global to local), and correlated with tests. Selection of critical load cases, in combination with the correlated thermal case.
- Validation by analysis, supported by tests at different level of the pyramid, of the final design.
- Thermal loading and sizing issues, due to the hybrid Al/CFRP design (Fig 6).





Fig. 6.- S19 Thermo mechanical analysis process

5. CONCLUSION

- A350XWB fuselage S19 structure combines CFRP/metallic materials mastering requirements and manufacturing cost effectiveness providing with a very innovative structure solution as a result of a high concurring engineering.
- CFRP Skins are built in only one autoclave shot and assembling in a skeleton of metallic forged frames and CFRP RTM frames where required. In addition, integrated RTM door access frame provides an excellent skin large hole solution.
- Airworthiness Certification was achieved in 2014.

ACKNOWLEGMENTS

The authors acknowledge all Airbus, Suppliers and Extended Enterprise people involved in the development and manufacturing of the A350 XWB S19.

REFERENCES

1. AIRBUS internal documents.



Diseño de hormigones autocompactantes expansivos para el relleno de tubos con función estructural

P. Carballosa¹, J.L. García Calvo¹, J.P. Gutiérrez¹, J.J. Sánchez²

1. Departamento de Construcción, Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja, CSIC, España.

2. Departamento de Estructuras de Obra Civil II, Ferrovial Agromán S.A, España.

RESUMEN

En este trabajo se presenta la evaluación de hormigones autocompactantes de carácter expansivo (HACE) como elementos de relleno de tubos de acero con finalidad estructural. Se muestra el comportamiento en régimen expansivo restringido en tubos de acero de HACEs fabricados mediante el empleo de aditivos expansivos de distinta naturaleza, así como distintas dosis de los mismos. Del mismo modo, con cada tipo de aditivo expansivo se ha empleado un tipo de cemento Portland CEMI, aquel que mostraba mayor compatibilidad según estudios previos. Una vez rellenos los tubos de acero con el HACE, se han monitorizado las expansiones circunferenciales obtenidas y se ha analizado la influencia en el régimen de expansión de parámetros referentes tanto a la mezcla de hormigón como a las características propias de los tubos. En este sentido, se han empleado tubos con distintas relaciones diámetro/longitud (1/2 y 1/6), detectándose diferencias tanto en las magnitudes de las expansiones desarrolladas como en el régimen de deformaciones obtenido. Además, se han comparado los resultados de expansión obtenidos en los tubos de acero, con aquellos medidos en probetas fabricadas con los mismos hormigones y sometidas a dos regímenes expansivos distintos: expansión lineal sin restricción (expansión libre) y expansión lineal restringida. De este modo, se ha comprobado que no existe una relación directa entre las expansiones obtenidas bajo distintas condiciones, sino que dependen del tipo y dosis de aditivo expansivo utilizado. Este trabajo, además, es buen ejemplo de los beneficios obtenidos en investigaciones conjuntas entre centros de I+D y el sector de la construcción.

PALABRAS CLAVE: Elementos estructurales, relleno tubos de acero, hormigón expansivo, hormigón autocompactante.

1. INTRODUCCIÓN

El presente trabajo de investigación se enfoca al diseño y desarrollo de hormigones autocompactantes de carácter expansivo (HACE) para la construcción de elementos tubulares de acero rellenos de hormigón. Los hormigones expansivos son materiales que, al contrario de lo que sucede en materiales base cemento convencionales, expanden durante las primeras etapas de hidratación, generando, en condiciones restringidas, unas



tensiones de compresión en el seno del hormigón que posteriormente se alivian por efecto de la retracción de secado, dando lugar a hormigones de retracción compensada o pretensados químicamente [1,2]. Cuando la magnitud de esta expansión inicial es baja pero suficiente para compensar las deformaciones provocadas por la retracción por secado, se habla de hormigones "de retracción compensada", mientras que si la expansión es muy significativa y provoca que el volumen final de material en el estado endurecido sea sensiblemente superior al inicial, se habla de "hormigones pretensados químicamente". El presente estudio se centra en este último tipo de hormigones, dotándoles además de características de autocompactabilidad para facilitar su puesta en obra. Para el desarrollo de los HACE objeto de estudio se han empleado dos tipos de aditivos expansivos, uno base sulfoaluminato cálcico (tipo K), y otro base óxido de calcio (tipo G). Ambos promueven la formación de compuestos hidratados, el primero de ellos de etringita, y el segundo de portlandita.

Los tubos rellenos de hormigón presentan ciertas ventaias en aplicaciones estructurales. respecto a las estructuras convencionales de acero y hormigón. En este sentido, el tubo de acero cumple la doble misión de servir de encofrado y de refuerzo, proporciona una mayor capacidad a tracción y a compresión, y relleno de hormigón aumenta su capacidad frente al pandeo así como la resistencia, rigidez y deformación de la sección [3]. Estos elementos se han empleado frecuentemente en pilas de puentes, investigando su capacidad resistente [4], pero su uso se ha ido extendiendo. En el presente estudio se considera su aplicación en los puentes arco, a los que se exige, además de las propiedades de resistencia y deformación citadas anteriormente, la capacidad de resistir la totalidad o una parte de las tensiones rasantes que se producen entre los dos componentes, tubo metálico y hormigón de relleno, cuando están sometidos a solicitaciones de compresión-flexocompresión, principalmente, sin la necesidad de aportar ninguna cuantía de armadura de conexión (conectores) o una cuantía mínima. Se aborda, por tanto, la evaluación de HACEs como elemento de relleno de tubos de acero con finalidad estructural, de tal modo que, induciendo un grado de expansión radial determinado, se garantice la puesta en tensión del tubo continente. En anteriores estudios, se definieron dosificaciones de hormigón óptimas para este propósito, empleando con cada tipo de aditivo expansivo un tipo distinto de cemento Portland CEMI (aquel que mostraba mayor compatibilidad), así como distintas dosis de aditivo expansivo [5]. En este estudio, en tubos de acero rellenos con los HACE desarrollados, se analiza la influencia en el régimen de expansión de parámetros referentes tanto a la mezcla de hormigón como a las características propias de los tubos.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

Para el desarrollo de los HACEs se han empleado dos combinaciones de cemento y aditivo expansivo: cemento Portland CEM I 52,5R con un 7% en peso de cemento de aditivo tipo G (hormigón H-G), y cemento Portland CEM I 42,5R con un 12% de aditivo tipo K (hormigón H-K), contenidos definidos para obtener expansiones libres del orden de 0,08% [5]. Los áridos empleados en la fabricación de los hormigones eran de tres fracciones granulométricas distintas: una grava 6-12 mm y dos arenas (0-6 mm y 0-3 mm), el contenido en cemento era cercano a 500 kg/m³, la relación a/c de 0,4 y la relación en volumen de cemento:áridos aproximada de 1:4. También se añadió un 2% en peso de cemento de aditivo superplastificante base policarboxilatos. Para cada una de



las dosificaciones de hormigón realizadas, se han caracterizado los siguientes parámetros en el estado fresco: fluidez (mediante ensayo de escurrimiento; UNE-EN 12350-8), densidad (UNE-EN 12350-6) y contenido en aire (UNE-EN 12350-7).

El régimen de expansiones de los HACEs se ha caracterizado bajo distintas condiciones. Por un lado, en probetas prismáticas se han evaluado los cambios de longitud experimentados en régimen libre y coaccionado. La expansión libre se determinó según el método de ensayo recogido en la norma ASTM C157 y la expansión restringida siguiendo la norma ASTM C878. En ambos casos, durante el fraguado y tras el desmolde de las probetas, éstas se envolvieron en film y se almacenaron en cámara húmeda a 20°C, con el fin de simular las condiciones de curado a las que estará sometido el hormigón embebido en el tubo de acero, donde no habrá ni pérdida ni aporte de agua. Por otro lado, se han evaluado las expansiones circunferenciales en régimen restringido sobre tubos de acero cerrados y almacenados en unas condiciones de temperatura similares a las de las probetas. Se han empleado dos tipos de tubos cilíndricos:

- Tubos A: relación espesor/diámetro de 0,016 y relación diámetro/longitud de 1/2.

- Tubos B: relación espesor/diámetro de 0,013 y relación diámetro/longitud de 1/6.

Sobre los tubos se colocaron 3 bandas extensométricas en el perímetro de la sección central con una separación de 120° para medir la deformación circunferencial. Además, en el caso de los tubos tipo B, se colocaron bandas extensométricas cercanas a la base y a la corona, para ver la posible existencia de expansiones diferenciales a lo largo del tubo.

En todos los casos las expansiones desarrolladas se midieron durante los primeros 14 días.

3. RESULTADOS Y DISCUCIÓN

3.1 Caracterización del estado fresco de los hormigones desarrollados.

En la Tabla 1 se resumen los parámetros medidos durante el estado fresco de ambas mezclas de hormigón, que cumplían con los parámetros de autocompactabilidad exigidos. Por tanto, fue factible la inclusión de aditivos expansivos en las dosis evaluadas, sin que se limitaran sus características de autocompactabilidad.

rubia 1. ruramen os en estado n eso de los inteles desarromados							
Muestra	Escurrimiento	$T_{50}(s)$	Densidad	Contenido en			
	(mm)		(kg/m^3)	aire (%)			
H-G	675	2,0	2240	5,5			
H-K	730	1,8	2260	5,0			

Tabla 1. Parámetros en estado freso de los HACEs desarrollados

3.2 Determinación de la expansión lineal libre y restringida en probetas prismáticas.

En la Figura 1 se presentan las expansiones lineales libre y restringida medidas en las probetas prismáticas fabricadas. Con las dosis de aditivo expansivo empleadas en cada caso, tanto las probetas sin restricción como las restringidas registran un grado de expansión que compensa la retracción propia del hormigón y se mantiene en positivo durante los 14 días objeto de estudio, alcanzándose el mayor grado de expansión tras 2-3 días. Sin embargo, el comportamiento expansivo final difiere al emplear uno y otro



aditivo. La dosificación que incorpora el aditivo expansivo tipo G presenta curvas (tanto en condición libre como restringida) en las que una vez alcanzado el valor de deformación máximo este se mantiene prácticamente constante, mientras que el hormigón con aditivo expansivo tipo K presenta curvas de expansión en las que una vez alcanzado el valor de deformación máximo se produce una disminución de este valor que tiende a estabilizarse con el tiempo. De hecho, la disminución observada en condiciones restringidas (30%) es porcentualmente superior a la obtenida en expansión libre (20%). En el caso del hormigón con aditivo tipo G, si bien existe cierta disminución de la expansión, las diferencias son menores: 4% sin restricción y 12% con restricción. Por otro lado, la expansión final obtenida en condiciones restringidas en el hormigón I-K representa el 53% del valor obtenido en expansión libre, siendo del 60% en el caso del hormigón I-G. Por tanto, la relación entre ambas expansiones lineales no es directa si no que será dependiente del tipo de cemento y del tipo y dosis de aditivo expansivo empleados.



Fig. 1. Curvas de expansión lineal en régimen libre y restringido (resultados de probetas prismáticas)

Destaca que para alcanzar un valor de deformación máximo similar, el contenido en aditivo tipo K es superior al empleado de aditivo tipo G. Esto debe estar relacionado con el hecho del diferente hidrato cuya formación produce cada aditivo, etringita el tipo K y portlandita el tipo G. La reacción de formación de la etringita necesita una mayor cantidad de agua para conseguir expansiones similares a igualdad de dosis [6] y, en este trabajo, la cantidad de agua empleada ha sido idéntica en ambos hormigones.

3.3 Determinación de la expansión circunferencial restringida en tubos de acero rellenos de HACE.

La Figura 2 muestra las expansiones circunferenciales obtenidas en los tubos empleados rellenos con cada tipo de hormigón. Por un lado, queda en evidencia que las condiciones de curado empleadas (sin intercambio de humedad entre el hormigón y el ambiente) generan comportamientos distintos con uno u otro aditivo. Aunque ambos aditivos (en las dosis empleadas) inducen una deformación máxima en el tubo muy similar durante los dos primeros días de hidratación, en el caso del hormigón I-K este valor disminuye significativamente debido a la restricción impuesta por el tubo de acero



y a la retracción autógena del hormigón. Por el contrario, el HACE fabricado con aditivo tipo G presenta un régimen de deformaciones más estable en el tiempo, lo que concuerda con los resultados de las probetas prismáticas presentados en la sección anterior. Además, es destacable que la mayor restricción impuesta por el tubo, genera mayores diferencias entre el valor de expansión máximo obtenido por el hormigón I-K y el valor final. Del 30% de diferencia medido en las probetas prismáticas con restricción, se pasa a un 65% en el caso del tubo A y a un 50% al emplear el tubo B.

Por otro lado, el valor total de expansión obtenido está influenciado por las dimensiones y características del tubo empleado, sobre todo, por la relación entre el espesor y el diámetro, y la relación entre la longitud y el diámetro del mismo. Para una misma dosificación de hormigón, la expansión detectada en un tubo con relaciones diámetro/longitud de 1/6 y espesor/diámetro de 0,0135 (Tubo B) es entre un 40% y un 50% superior que la medida en tubos con relaciones d/l de 1/2 y e/d de 0,0163 (Tubo A). Esto concuerda con trabajos preliminares previos realizados en condiciones parecidas [7]. Por tanto, mientras la expansión final obtenida en el tubo A representa el 20% de la medida en las probetas prismáticas con restricción para el H-K, la del tubo B representa el 40%. En el caso del hormigón con aditivo tipo G, estos porcentajes son del 35% en el caso del tubo A y del 60% considerando el tubo B. De nuevo, se pone de manifiesto que no existe una relación directa entre ambos parámetros y que, además de las dimensiones relativas del tubo, el tipo y dosis de aditivo expansivo (incluso el tipo de cemento) influye de un modo significativo en este fenómeno, al menos bajo las condiciones de curado consideradas en este estudio.



Por último, hay que señalar que en los tubos B las expansiones obtenidas en los extremos eran similares a las medidas en el centro del tubo.

4. CONCLUSIONES

A partir de los resultados obtenidos en este estudio se han podido extraer las siguientes conclusiones:



- El empleo de aditivos expansivos, en las proporciones empleadas, no limita las propiedades de autocompactabilidad de los HACEs desarrollados.
- Bajo el ambiente de curado definido en este estudio, para alcanzar un valor de deformación máximo similar, el contenido en aditivo tipo K es superior al empleado de aditivo tipo G. Esto se relaciona con las distintas reacciones de formación de los hidratos implicados en cada caso.
- En los regímenes expansivos considerados, el HACE que incorpora aditivo tipo G presenta un comportamiento más estable. En el caso del hormigón con aditivo tipo K, una vez alcanzado el valor de deformación máximo, se produce una disminución significativa que tiende a estabilizarse con el tiempo. Esta disminución es mayor al aumentar el grado de restricción impuesto al hormigón y al incrementarse las relaciones diámetro/longitud y espesor/diámetro del tubo de acero.
- Tanto el tipo de cemento como el tipo y dosis de aditivo expansivo van a tener influencia en la relación existente entre la expansión lineal libre y restringida, y entre la expansión lineal restringida y la expansión circunferencial restringida en tubos de acero.
- Las dimensiones relativas del tubo de acero influyen significativamente en las expansiones circunferenciales obtenidas, las cuales aumentan al disminuir las relaciones diámetro/longitud y espesor/diámetro del tubo.

AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer la financiación recibida por el Ministerio de Economía y Competitividad a través del proyecto BIA2013-49103-CR-1-R.

REFERENCIAS

- 1. ACI committee 223. (1970) Expansive Cement Concretes-Present State of Knowledge, ACI Journal.
- 2. ACI committee 223. (2010) Guide for the use of shrinkage Compensating Concrete, *ACI 223R*.
- 3. MOON, J., LEHMAN, D., ROEDER, C. Y LEE, H. (2013) Strength of Circular Concrete-Filled Tubes with and without Internal Reinforcement under Combined Loading. *J. Struct. Eng.*, 139.
- CHACÓN, R., MIRAMBELL, E. Y REAL, E. (2012). Capacidad resistente de pilas metálicas tubulares circulares rellenas de hormigón (CFT) en puentes integrales. *Inf Const., 64, pp. 355-370.*
- 5. CARBALLOSA, P., GARCÍA CALVO, J.L., GUTIÉRREZ, J.P. (2014) Caracterización de hormigones expansivos para aplicaciones estructurales en Proceedings del VI Congreso Internacional de Estructuras ACHE, Madrid, España.
- 6. LILKOV, V., DJABAROV, N., BECHEV, G. Y KOLEV, K. (1999). Properties and hydration products of lightweight and expansive cements Part I: Physical and mechanical properties. *Cem Concr Res.*, 29, pp. 1635-1640.
- CHANG, X., HUANG, C. Y ZHANG, P. (2011). Expansive Behaviors of Selfstressing Concrete under Different Restraining Conditions. J. Wuhan Univ. Tech-Mat. Sci. Ed. cta Metall., 26, pp.780-785.



Analytical calculation of buckling of trapezoidal composite panels

<u>S. Ortega¹</u>, J. A. Martín²

- 1. Department of Stress Methods & Tools at Airbus, Sogeti High Tech, Technical University of Madrid (UPM), Spain.
- 2. Department of Stress Methods & Tools at Airbus, Airbus Group, UPM, Spain. ortega.torres.silvia@gmail.com

ABSTRACT

Nowadays, the optimization of structural analysis within the aeronautical industry is getting a higher importance for enhancing proficiency of the aircraft flying in our skies.

The purpose of this study is to develop a mathematical approach for buckling onset analysis of CFRP trapezoidal panels, extending the current theory limited to rectangular panels. Immediate application is foreseen for composite boxes: covers, spars and ribs stiffened panels. So far, buckling calculations have been done taking into account a conservative approximation by considering the trapezoidal panels as rectangular ones. Consequently, it has been implemented the Rayleigh - Ritz energy method through a change of variable to simplify the integration in trapezoidal composite material panels. By minimizing the total potential energy, this method can yield the buckling eigenvalues for any load case carried out in the mid-plane contained in the panel, and for any buckling mode desired to be known, obtaining high accuracy with fast analyses.

KEYWORDS: Composite materials, trapezoidal panels, pre-buckling, Rayleigh - Ritz.

1. INTRODUCTION

Typically, torque boxes architecture of wing, horizontal or vertical stabilizers have nonparallel Front and Rear Spars, leading to the existence of non-rectangular panels in the covers. On top of this, the box conicity creates also trapezoidal web panels in spars and box profile shape generates similar shapes for rib webs. The existing energy method based on buckling onset analytical resolution assumes rectangular panel shape. This hypothesis is sufficient for solving major part of the box areas, but it results in conservative geometrical assumptions for non-rectangular panels or forcing to use more expensive and less efficient numerical methods like Finite Element approach.

This paper will propose a solution based on topological variable changes enabling the use of Rayleigh - Ritz approach for the stability problem solution. The immediate effect of this proposal is a complexity increase of the mathematical formulation. Once solved, it is extending the field of the analytical solution without penalizing the performance of the process versus the FE approach. A full validation has been carried out, including in this brief report a comparison of results versus numerical solutions.



Throughout this study, simply supported edges are assumed, studying uniformly distributed in-plane loads, for pure and combined cases. The starting geometry studied is a right-angled trapezoid. Figure 1 shows these panels, which appear in the main lifting surfaces of the aircraft.



Fig. 1. Typical box architecture (left). Trapezoidal panel studied (right)

2. MATHEMATICAL METHOD DEVELOPED

2.1 Rayleigh - Ritz method

The procedure followed in this project is the Rayleigh - Ritz approach, an energy method based on variational calculus that applies the principle of minimum total potential energy (MPE), as Lekhnitskii et al explain [1]. A buckling shape matching the boundary conditions of the plate is selected over the entire component with a function with unknown coefficients, w_{ij} , which are calculated from the imposition of MPE. For this study, only the out-of-plane deflection caused by the buckling load is considered, w^0 , which is the structure response to in-plane loads applied:

$$w^{0} = \sum_{i}^{I} \sum_{j}^{J} w_{ij} \cdot \varphi(i, x) \cdot \psi(j, y) , \qquad (1)$$

where I and J are the number of terms of the series used to approximate the shape of the real deflection of the plate. Functions $\varphi(i,x)$ and $\psi(j,y)$ are chosen so that the deflection w^0 satisfies the boundary conditions.

The contributions to the total potential energy are the following terms:

- Internal strain energy: $K = \int_{V} \frac{1}{2} \sigma \varepsilon dV, \ \sigma = E \varepsilon$ (2)
- External forces work: $\Omega = -\int_V f \, u \, dV \int_A p \, u \, dA, \quad N = \lambda \cdot N_0$ (3)

The total potential energy, Π_P , of a structural system is expressed in (4). By applying the principle of MPE, the critical buckling load is obtained as detailed below in (5):

$$\Pi_{\mathrm{P}} = \mathrm{K} + \Omega = f(w_{ij}, \lambda) \tag{4}$$

$$\frac{\partial(\delta\Pi)}{\partial w_{ij}} = 0 \quad [[U] - \lambda[T]] \{ w_{ij} \} = \{0\}$$

$$|[U] - \lambda[T]| = \{0\} \Rightarrow \lambda_{min} \Rightarrow N_{cr}$$
(5)



2.2 Change of variable

When studying the energy integrals with the trapezoidal geometry the procedure of integration becomes very complicated, and thus it is necessary to carry out a transformation of the domain of integration, performing a change of variable from (x,y) to (ξ, η) . A similar procedure is followed *by Radloff et al* [2] for particular cases. Figure 2 shows the chosen transformation, whose change of variable satisfies:



Fig. 2. Transformation of a right-angled trapezoidal panel. Original shape (left) and transformed domain (right)

Assuming that the four edges of the plate are simply supported, the mid-plane deflection of the element of study can be defined by the following trigonometric function, which satisfies the boundary conditions of $w^0 = 0$ along the four edges of the plate.

$$w^{0} = \sum_{i}^{I} \sum_{j}^{J} w_{ij} \cdot \sin(i\pi\xi) \cdot \sin(j\pi\eta)$$
⁽⁷⁾

The energy integrals must be applied to transformed trapezoidal plates, instead of rectangular plates that are deduced *by Kollár and Springer* [3], as follows:

• Internal strain energy: The limits of integration in (8) must turn into $0 \rightarrow 1$, dxdy is replaced by $|Jac|d\xi d\eta$ (Jac is the jacobian of the transformation), and derivatives must be expressed in terms of ξ and η , following the chain rule as in (9).

$$K = \frac{1}{2} \int_0^a \int_0^b \left[D_{11} \left(\frac{\partial^2 w^0}{\partial x^2} \right)^2 + D_{22} \left(\frac{\partial^2 w^0}{\partial y^2} \right)^2 + 4D_{66} \left(\frac{\partial^2 w^0}{\partial x \partial y} \right)^2 + 2D_{12} \frac{\partial^2 w^0}{\partial x^2} \frac{\partial^2 w^0}{\partial y^2} + 4D_{16} \frac{\partial^2 w^0}{\partial x^2} \frac{\partial^2 w^0}{\partial x \partial y} + 4D_{26} \frac{\partial^2 w^0}{\partial y^2} \frac{\partial^2 w^0}{\partial x \partial y} \right] dxdy$$
(8)

$$\frac{\partial^2 w^0}{\partial x^2} = \frac{\partial^2 w^0}{\partial \xi^2} \cdot \left(\frac{\partial \xi}{\partial x}\right)^2 + \frac{\partial w^0}{\partial \xi} \cdot \frac{\partial^2 \xi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 w^0}{\partial \eta^2} \cdot \left(\frac{\partial \eta}{\partial x}\right)^2 + \frac{\partial w^0}{\partial \eta} \cdot \frac{\partial^2 \eta}{\partial x^2} + 2\frac{\partial^2 w^0}{\partial \xi \partial \eta} \frac{\partial \xi}{\partial x} \frac{\partial \eta}{\partial x} \tag{9}$$

• External forces energy: Similarly, (10) turns into (11) for trapezoidal panels.

$$\Omega = -\frac{\lambda}{2} \int_0^a \int_0^b \left[N_{x0} \left(\frac{\partial w^0}{\partial x} \right)^2 + N_{y0} \left(\frac{\partial w^0}{\partial y} \right)^2 + 2N_{xy0} \frac{\partial w^0}{\partial x} \frac{\partial w^0}{\partial y} \right] dxdy \tag{10}$$



$$\Omega = -\frac{\lambda}{2} \int_{0}^{1} \int_{0}^{1} \left[N_{x0} \left(\frac{\partial w^{0}}{\partial \xi} \frac{\partial \xi}{\partial x} + \frac{\partial w^{0}}{\partial \eta} \frac{\partial \eta}{\partial x} \right)^{2} + N_{y0} \left(\frac{\partial w^{0}}{\partial \xi} \frac{\partial \xi}{\partial y} + \frac{\partial w^{0}}{\partial \eta} \frac{\partial \eta}{\partial y} \right)^{2} + 2N_{xy0} \left(\frac{\partial w^{0}}{\partial \xi} \frac{\partial \xi}{\partial x} + \frac{\partial w^{0}}{\partial \eta} \frac{\partial \eta}{\partial y} \right) \left[Jac | d\xi d\eta \tag{11}$$

The development and simplification of these equations and the solution of the integrals will finally lead to an eigenvalue problem as shown in (5).

3. ANALYSIS OF RESULTS

A validation versus FE method is described next. A Fortran code including the method has been created and results are compared versus same panels analyzed with FE solver.

Table 1 collects first buckling eigenvalues for each load case analyzed for a typical geometry of the structures studied, comparing results obtained by BUITRE (Fortran Code developed, baptized as the acronym of Buckling in Trapezoidal Elements) and FE method. The chosen composite material is a monolithic carbon composite with unidirectional tape layers. The layup consists of 20 layers with a stacking sequence of a symmetrical not orthotropic laminate: $[45_2, -45_2, 0_{12}, -45_2, 45_2] = [45_2, -45_2, 0_6]_8$.

Table 1. Comparison of buckling critical eigenvalues for a trapezoidal panel (a=800 mm, b=500 mm, c=400 mm)

Load case	FE solver	BUITRE	BUITRE/FE deviation (%)
Nx	4.820	4.882	1.29%
Ny	1.780	1.781	0.06%
Nxy	8.840	9.056	2.44%
Nx Ny	1.340	1.345	0.35%
Nx Ny Nxy	1.440	1.448	0.55%

The results show that BUITRE provides a good approximation that would entail many advantages on the calculation process. Figure 3 compares buckling shape of a typical plate obtained by BUITRE (1^{st} and 3^{rd} columns) and FE method (2^{nd} and 4^{th} cols.).



Fig. 3. Buckling shape of a trapezoidal plate (a=800 mm, b=500 mm and c=200 mm) for the five load cases studied. Mode I (1st, 2nd cols.), mode V (3rd, 4th cols.)



4. VALIDITY DOMAIN

The geometries validated so far are right trapezoids of both metallic and composite material panels with general laminates under uniformly distributed in-plane loads, being also valid for square and rectangular plates. The validation process has been carried out comparing results from BUITRE and a FE solver, among other methods, varying aspect ratio $(A.R. = \frac{a}{b})$ and taper ratio $(T.R. = \frac{b}{c})$. Figure 4 shows similarity between results obtained by both methods, covering typical geometries with BUITRE.



Fig. 4. Variation of critical eigenvalue with A.R. and T.R. under uniaxial load N_x

Nevertheless, deviations for sharply trapezoidal plates increase, concluding that since the Kirchhoff hypothesis is assumed, the transverse shear effect (TS) is not being considered, which is not correct for thick plates or with a small edge, *as explained by Carrasco* [4]. Several studies have been carried out with rectangular panels comparing BUITRE results with methods that consider TS effect using rectangular panel Rayleigh - Ritz solution. Consequently, it has been determined that the current method is valid where ratio between the smallest edge and the thickness is $c/t \ge 20$.

5. WAY FORWARD

The upcoming steps to be followed are to consider plasticity and transverse shear effect:

-General trapezoid geometry: The final aim is to apply the Rayleigh - Ritz method to a general trapezoid. Hence, a new change of variable has to be applied to that geometry, based on the same guidelines as for the right-angled trapezoid.

- Stiffened panels: To extend the method to stiffened panels, the contribution of the stiffeners has to be added to the energy expressions (8) and (11). The complexity of the problem increases because the change of variable affects the transformation changing the orientation of the stringers, being necessary to solve it by numerical integration.

-Thickness and loads variations: The subsequent step is to take into account the variation of thickness along the plate that exists in the real case of application. The code has to be adapted to calculate the energy in different elements of the panel.

- Plasticity: This improvement would be interesting for buckling calculation of metallic plates. The Young's modulus would be calculated by means of an iterative procedure with tangent and secant modulus.



- Transverse shear effect: This effect is not negligible for thick plates or with ratio $\frac{c}{t} \le 20$, although it is less significant for metallic or isotropic plates, *according to Carrasco* [4]. It should be considered in order to extend the range of application.

6. CONCLUSIONS

The developed code permits the user to make parametric analyses, being possible to vary any parameter involved and hence optimize the structural study of a specimen, not depending on any mesh. In addition, run time is around 10 times lower than for same analyses with a FE model, obtaining results that differ less than +3%. In conclusion, the most significant advantages of implementing BUITRE code are the following:

- More accurate results than with previous hypothesis, obtaining good approximation for typical geometries
- Time saving compared with detailed finite elements models
- Possibility of making parametric analysis, and thus enabling easy optimization
- Trade off studies
- Thousands of load cases can be analyzed, including combined loads
- Reduction of FE analyses during the sizing process

The repercussion of this innovation shows how important optimizing calculation is for an accurate prediction of composite structures behavior and to keep improving the competitiveness in the aeronautical industry.

ACKNOWLEDGEMENT

The authors would like to thank the technical support and advices received from professional colleagues in the Department of Stress Methods & Tools at Airbus. Let us give special acknowledgement to J. A. Rodríguez (Stress Engineer in the Department of Stress Methods & Tools at Airbus), who has led and guided this work, and J. D. Carrasco (A350 Stress Engineering), who has contributed with his deep technical knowledge to achieve this challenge. Finally, let us appreciate university professors from ETSIA (Escuela Técnica Superior de Ingenieros Aeronáuticos) for sharing their knowledge, as well as J.A. Güemes for the support as the academic supervisor.

REFERENCES LIST

- 1. LEKHNITSKII, S.G., TSAI, S.W. & CHERON, T. (1968). Basic theory of the stability of plates, *in Anisotropic Plates* (Ed. Tsai, S.W. & Cheron, T.) pp. 439-444, Gordon and Breach, Science Publishers, NY.
- 2. RADLOFF, H.D., HYER, M.W. & NEMETH, M.P. (1994). *The buckling response of symmetrically laminated composite plates having a trapezoidal planform area*, (Master's thesis). Virginia Polytechnic Institute, Blacksburg, VA.
- 3. KOLLÁR, L.P. & SPRINGER, G. (2003). Thin plates, *in Mechanics of Composite Structures*, pp. 89-101, Cambridge University Press, NY.
- 4. CARRASCO, J.D. (2005). Análisis del efecto de la rigidez a cortadura transversal sobre la inestabilidad de paneles de material compuesto (Final Project). Escuela Técnica Superior de Ingenieros Aeronáuticos, UPM, Madrid.


Advanced materials in aerospace: Section 19.1

Z. Martín

Composite Technologies - TX1, Airbus Group Innovations - España

ABSTRACT

As an example of the application of advanced materials in the aerospace industry, this paper reviews new materials and advanced materials used in the manufacture of the section 19.1. Section 19.1 (S19.1), end tail cone of the aircraft, is manufactured entirely of carbon fiber reinforced polymers (CFRP). The high technical requirements of this airplane's section make it particularly interesting as regards the application of advanced materials. For instance, S19.1 has the difficulty of housing the Auxiliary Power Unit (APU) engine inside, forcing a choice of materials and processes that result in an element capable of withstanding the high temperatures generated. Besides APU's compartment is classified as fire zone, thus, the materials employed in its manufacture need to fulfill the requirements of fire, and furthermore, need to meet Fire, Smoke and Toxicity (FST) requirements. Bismaleimide, benzoxazines, high temperature polyaramid and polyimide resins, are some of the materials that will be addressed in this review.

KEY WORDS: Bismaleimide (BMI), Benzoxacine (BZ), Hight Temperature (HiT) resins, Fire Smoke Toxicity (FST), Carbon Fiber Reinforced Polymer (CFRP), S19.1

1. INTRODUCTION

Most advanced composite parts in the aerospace industry use epoxy resins because of their excellent mechanical properties, extended service temperature range, and ease of part manufacture. However, many applications require service temperatures higher than the capability of epoxies [1, 2].

Fire protection is given one of the highest considerations in airplane design. The principles in designing an airplane's fire protection systems are separation, isolation and control. These principles involve separating the essentials for creating a fire (i.e., fuel, ignition source and oxygen) isolating potential fires from spreading to other parts of the airplane, and controlling a fire should one occur. An engine compartment containing ignition sources and the potential for flammable fluid leakage (such as fuel) are classified as a fire zones.

The compartment where the Auxiliary Power Unit (APU) is housed in the tail cone of the plane, section 19.1(S19.1), at the rear part of the fuselage, is therefore a fire zone. Figure 1 represents the geometrical configuration of the S19.1





Fig. 1. A350 S 19.1- Geometric design configuration

Before Airbus' A380 (first flight 2005), the S19.1 was made of metal (aluminum, steel and titanium). With the aim of reducing weight without sacrificing performance, A380 introduced the S19.1 manufactured with Carbon Fiber Reinforced Polymers (CFRP). Inspection and maintenance doors were made with bismaleimide (BMI) resin as matrix. Today, the entire firewall compartment, APU's housing, is manufactured with BMI in Airbus's A380 and A350 (see Figure 2). This thermoset resin is capable of higher temperatures use than epoxies and yet possess epoxy-like processing. BMI resin is used as matrix in advanced composites of aerospace industry for high temperature applications with "non-toxicity" requirement. Manufacturing the APU'S housing, including inlet ducts, using BMI resin ensures the isolation of the APU from the rest of the airplane. Its high temperature performance protects the structure from the high local temperatures generated by the motor. Besides, the excellent Fire-Smoke-Toxicity (FST) behavior of the BMI prevents the toxic fumes from reaching the cabin through the air conditioning, powered by the APU. This resin combines a number of unique characteristics. For instance, it is particularly relevant its high glass transition temperature, $Tg = 285^{\circ}C$, and subsequent high temperature resistance, being its operating temperature in the range of 170-200°C. Furthermore, they possess excellent thermo-oxidative stability, non-flammability and flame retardation properties, and low tendency to absorb moisture.

In addition, the mechanical properties of BMI resins are higher than those of epoxies at elevated temperatures, resulting in either lower weight or increased safety margins. They are also easy to process, upon heating to 100-120°C the resin will become low viscosity homogeneous liquid with a long pot-life.





Fig. 2. Representation of main components of A350 S 19.1 and their manufacturing materials

Even so, the performance of the BMI has some aspects for improvement. BMI resin is inherently brittle as a result of the aromatic nature and the high crosslink density of the network, so that its composites are prone to micro-cracking, which might compromise its durability in service life. Besides, BMI is very expensive in terms of material cost and processing conditions (high temperature, long curing time, post-cure) [3, 4]. That is why research efforts continue searching for new advanced materials that meet the demanding requirements and enable a competitive process especially in terms of cost and processing time.

2. NEW ADVANCED MATERIAL SCREENED FOR S. 19.1

2.1 APU Fire compartment

2.1.1 Benzoxacines

Benzoxazine (BZ) resins are explored as an alternative to BMI for manufacturing the APU fire compartment. BZ shows an excellent FST behavior, curing conditions similar to that of epoxy resins and low processing cost. Other outstanding properties of BZ resins are low cure shrinkage, good thermal stability, low moisture absorption and water uptake, excellent retention of hot/wet properties, self-polymerization behavior (without requiring strongly acidic or basic catalyst), low heat release and no emission of by-products during cure [5-7].



2.1.2. Doped BMI

Monocrystalline α -Alumina whiskers have been mixed with BMI resin to obtain a new reinforced BMI-based hybrid composite matrix with higher performance properties and similar processability to neat BMI [8,9]. The development of this hybrid composite material has as main objective to improve the thermal stability and mechanical performance, aiming to lower the brittleness at low temperatures and the composite residual stress, since both phenomena are believed to be related with the micro-crack nucleation and propagation frequently observed in carbon fiber/BMI composites. With this improvement of BMI matrix's performance, the post-cure could be eliminated, thus reducing, as well, the processing time.



Fig. 3. Unpurified single crystal alumina fibers

2.1.3. Glass-fiber-carbon-fiber-reinforced polymer composites (GF-CFRP) and polyaramid seal airtight.

Two different lay-up configurations of Glass Fiber-Carbon Fiber Reinforced Epoxy (GF-CFRP) materials, both tape and fabric, are being tested to replace BMI material in the firewall – A350 S19.1 fire compartment composite structure (see Table 1).

ID	Material	Panel stacking sequence	Fiber glass layers (0.066 mm)	Thickness (mm)
Specimen I	Tape	BAG/FG/45/135/90/0/0/ 90/135/45/FG/Tool	2	1.604
Specimen II	Fabric	BAG/45/0/0/45/FG/Tool	1	1.186

Inorganic glass fibers will not burn or support combustion. It retains approximately 25% of its initial strength at 540 °C. Its low coefficient of thermal expansion combined with high thermal conductivity properties makes glass fabric a dimensionally stable material that rapidly dissipates heat. With the overlapped multilayer design proposed in Table 1 it is expected to meet the fire requirements. Due to toxicity requirement, a seal airtight feature is needed to cover the APU's air inlet of the air plenum. For this purpose, a high-temperature flame barrier aramid material will be tested.

Test requirements and procedures for testing under fire conditions the specimen



representative of the proposed modification for the firewall – A350 S19.1 fire compartment composite structure, will be presented during at the MATCOMP 15 conference. Illustratively, Figure 4 shows the fire resistance test execution on a joined BMI panel specimen.



Fig. 4. Joined BMI panel Fireproof Test (15 minutes flame application)

2.2 Hot Air Bleed Ducts: High Temperature Polyimide resin

Another perfect setting for the use of advanced new materials in S19.1 is the APU bleed air duct system. Bleed air ducts support pressure (4 bar gauge continuous) and fatigue (tens of thousands of cycles) at temperatures of ~ 230 °C continuous, thus, the pneumatic installations in the aircrafts need to be made of high temperature resistance materials, such as steel (heavy) or titanium (expensive). Besides, the manufacturing of these assemblies is expensive due to welding process and x-ray Q-check.

The replacement of bleed ducts material from metal (titanium) to CFRP would allow a major weight saving (about 30% estimated) without sacrificing performance. A solution based on a high temperature polyimide resin capable of holding the temperatures, pressures and cycling while having an excellent FST behavior and no re-lease of toxic volatile compounds, has been identified. The demonstrator shown in Figure 5 has been manufactured to prove the technical feasibility of the development.



Fig. 5. CFRP bleed duct prototype



3. CONCLUSIONS

New advanced materials have become commercially available in the market at affordable prices, making possible to keep the advantage of using light CFRP in those applications whose requirements - high service temperature, low fire-smoke-toxicity properties, and etcetera - are above the performance of conventional composite materials, as epoxy CFRP. The use of advanced composites makes possible even to replace heavy metallic components.

This continuous effort in research and development of new materials allows us to apply the technical advantage of composite materials to achieve significant weight savings not only without compromising performance, but even improving it.

ACKNOWLEDGMENT

We are indebted to Aranzazu García from Engineering of Airbus Group España (Getafe) for her support.

REFERENCES

- 1. LEVCHIK, S.V. and WEIL, E.D. (2004) Thermal decomposition, combustion and flame-retardancy of epoxy resins a review of the recent literature. *Polymer International*, 96, pp. 371-376
- TOLDY, A., SZOLNOKi, B. and MAROSI, G. (2011) Flame retardancy of fibrereinforced epoxy resin composites for aerospace applications. *Polymer Degradation* and Stability Japón, pp. 724-729.
- 3. SHIMOKAWA, T., KAKUTA, Y. and AIYAMA, T. (2011) G40-800/5260 carbon fiber/bismaleimide composite material: high temperature characteristics of static and fatigue strengths, *Ecodesign and Analysis, edited by B. Attaf. Intech*
- 4. GU, A. (2005) Novel high performance RTM bismaleimide resin with low cure temperature for advanced composites. *Polymers for Advanced Technologies*, 16, pp.563-566.
- 5. NING, X., ISHIDA, H. (1994) Phenolic materials via ring-opening polymerization: synthesis and characterization of bisphenol-A based benzoxazines and their polymers. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry 32, pp. 1121-1129*
- SAWARYN, C., KREILING, S., SCHÖNFELD, R., LANDFESTER, K., TADEN, A. (2011) Benzoxazines for industrial applications. Comparison with other resins, formulations and toughening know-how, and water-based dispersion technology. Handbook of Benzoxazine Resins (ISHIDA, H., AGAG, T., Elsevier, Amsterdam))
- GHOSH, N.N., KISKAN, B., YAGCI. Y. (2007) Polybenzoxazines New high performance thermosetting resins: synthesis and properties, *Progress in Polymer Science 32, pp. 1344-1391*
- RONG, M.Z., JI, Q.L., ZHANG. M.Q., FRIEDRICH, K. (2002) Graft polymerization of vinyl monomers onto nanosized alumina particles, *Eur. Polym. J.*, *Polymer Science 38, pp. 1573-1582*
- 9. http://neoker.org



Composite materials for a cryogenic tank application: an approach for characterization and selection

C. B. Mangas, V. Díaz

Department of New Technologies, Airbus Defence&Space, Space Systems, Spain carlos.mangas@airbus.com

ABSTRACT

Since more than 25 years, Airbus Defence&Space Space Systems Spain has been leading in Europe the development of structures made of advanced composite materials for space applications. The main employments of composite materials are structures for the upper stages of launchers, structures for satellites and antenna reflectors, among others.

In the frame of the Future Launcher Preparatory Programme (FLPP) promoted by the European Space Agency (ESA), new designs, materials and processes are being studied and tested, in order to mature the most promising technologies and implement them in the future programs.

Specifically, one promising new application is cryogenic propellant tanks. They will demand lightweight, durable and high performance materials, and the use of carbon fibre reinforced plastics (CFRP) is one of the most promising options and, at the same time, a challenge due to the technologies and processes that have to be developed.

This paper outlines the logic of the approach on the selection of a suitable composite material for this type of application, and the different activities performed for the characterization:

- Study of the main requirements for a cryogenic tank
- Trade-off and manufacturing of the test specimens
- Permeability tests
- Cryogenic mechanical tests
- Liquid oxygen compatibility tests
- Conclusions

KEY WORDS: Composite material, CFRP, cryogenic tank, permeability, LOX compatibility.



1. INTRODUCTION

Currently, all the cryogenic tanks for liquid hydrogen (LH2) and liquid oxygen (LOX) used on commercial launchers are made on metallic materials, specifically aluminium alloys.

During the 90's some development programmes in USA (DC-XA, X33...) and also in Europe (FESTIP) investigated the use of composite materials in the very large LH2 tanks foreseen for the reusable launchers. However, the failure of the X33 LH2 cryogenic tank during the test campaign stopped suddenly all these developments.

In the 00's the idea of using composite materials on the cryogenic tanks came back again, mainly in USA, where some new development programmes started in the frame of the Space Launch Initiative (SLI).

In Europe, the FLPP program has promoted some activities trying to increase the technology readiness level (TRL) associated to the use of composite materials in the cryogenic tanks. One of these activities is specifically dedicated to the use of thermoset composite materials.

In the following points it is presented an approach of the different steps for the selection of a suitable composite material for this application, and the activities performed for the characterization of the material prior its use in the manufacturing step.

2. STUDY OF THE MAIN REQUIREMENTS FOR A CRYOGENIC TANK

As a base for the design, it is taken as reference the Ariane 5ME tank specification. In figure 1, a general view of the metallic integral tank is presented, while the concept derived for FLPP programme, made in CFRP material, is also shown.



Fig. 1. Metallic cryogenic tank (left) and CFRP concept (right)



The designs in figure 1 are the result of the compliance of all the requirements demanded to the tank structure. Those requirements are mainly mechanical loads that come from the launcher and from the internal pressure of the tanks.

Besides, there are other requirements where a proper selection of material is crucial for the compliance of the specification:

- Leak requirements: in some areas of the tank there is a maximum allowable leak of 5.0×10^{-17} [mol / m s Pa].
- Thermal loads: minimum service temperature 20K (-253°C)
- The material of the tank has to be compatible with the LOX, since this fuel is easily flammable.

In the following points all this requirements related to the material behaviour are treated in detail.

3. TRADE-OFF AND MANUFACTURING OF THE TEST SPECIMENS

A trade-off for the selection of the most promising thermoset CFRP material has been done in the frame of the FLPP programme. As a result, the following combination fibre-thermoset resin is derived:

- <u>Intermediate modulus fibre.</u> This type of fibres combines an acceptable stiffness, high strength and good features and behaviour to damage tolerance, all of them in absolute and specific (relative to density) values. In addition, most of the references in literature for cryogenic tanks point to this type of fibres.
- <u>Epoxy resin.</u> It combines low cost and sound manufacturing process, with a good behaviour to damage tolerance to impacts and micro-cracking.

Following those guidelines, three different commercial materials are selected:

- 8552-IM7 (produced by Hexcel) with 0.250mm cured layer thickness.
- 8552-IM7 (produced by Hexcel) with 0.125mm cured layer thickness.
- M21E/IMA (produced by Hexcel) with 0.250mm cured layer thickness.

Those materials are submitted to different screening tests, in order to determine which is the most suitable for the tank application.

With the previous selection it is possible to compare directly the two different materials (8552/IM7 vs M21E/IMA) and two thicknesses (0.250mm vs 0.125mm).

At that point, several flat panels are produced in order to perform the characterization tests on those materials. The total thickness of the panels (2 mm), the configuration (quasi-isotropic) and the production process (autoclave) are fully representative of the tank concept presented in figure 1.



4. PERMEABILITY TESTS

One of the main requirements for the tank structure is the leakage rate of fuel through the walls. For measuring this property, permeability tests following ASTM D 1434 are performed.

The tests are carried out at room temperature (RT) with helium gas. Nevertheless, previously to the tests themselves, the panels are submitted to thermal and mechanical cycles. The objective is to have the most unfavourable condition in the specimens when measuring the permeability.

The sequence for the previous cycles on the panels is the following: a thermal cycling (10 cycles from RT to -180° C), a mechanical cycling (10 tension cycles from 0 microstrains to 3500 micro-strains) and finally another thermal cycling (10 cycles from RT to 4K). Those cycles represent all the environmental conditions of the tank structure lifetime.

Three samples for each material are tested. The permeability test results for the different samples are presented in table 1. For confidentiality reasons the data are not detailed, and only relative differences are provided, taken the material 8552/IM7 with t=0.250mm as a reference.

Tuble 1.1 Crineability test results							
Material	Permeability [mol / m s Pa]						
8552/IM7	100 (Reference)						
t=0.250mm	100 (Reference)						
M21E/IMA	20 (719/ loss normaphia)						
t=0.250mm	29 (71 % less permeable)						
8552/IM7	$95 (150) \log \pi \cos \alpha \sin \alpha$						
t=0.125mm	os (15% less permeable)						

Table 1. Permeability test results

All the tests are compliant with the requirement of 5.0 $\times 10^{-17}$ [mol/m s Pa] for the tank structure.

From the view of the table 1, comparing different layer thicknesses, the 0.125mm exhibits a 15% reduction in permeability than 0,250mm. This improvement of permeability has to be balanced with the loss of productivity in during lamination, since the time for manufacture a structure is increased by two. Thinner layers provide a short path for micro-cracks to growth and bridge from one layer to another.

Comparing both materials, the M21E/IMA material exhibits a 71% reduction in permeability compared with 8552/IM7. This improvement is directly related to the material selection, without any restriction of manufacturing.

Finally, the permeability tests lead to the choice of the M21E IMA as a baseline material to be used in the cryogenic tank.



5. CRYOGENIC MECHANICAL TESTS

Other requirements for the tank structure are the thermal loads. A minimum temperature of 20K is specified on the tank, and the behaviour of the material has to be characterized at this temperature.

Since tests at 20K are difficult to achieve for difficulties on controlling this temperature stable during the tests, the mechanical characterization of the M21E/IMA is done at 4K (liquid He). Then, when those properties are used in the analysis, the approach is conservative.

In table 2 there is presented a mechanical characterization of the material M21E/IMA at 4K, compared to the properties at RT. The tests performed are tension, compression, in plane shear and interlaminar shear, following international standards, with adapted tooling and fixtures for the cryogenic conditions.

	4K		
	Longitudinal	E _x (MPa)	+92%
Tension	Longitudinai	σ_x (MPa)	-1 %
ASTM D 3039	Trongvorgal	E _v (MPa)	+25%
	Tansversar	σ_{y} (MPa)	-30%
	Longitudinal	E _x (MPa)	+58%
Compression	Longitudinai	σ_{x} (MPa)	-11%
ASTM D 3410	Transversel	E _v (MPa)	+123%
	Transversar	$\sigma_{\rm v}({\rm MPa})$	+28%
In nlong cho	or ASTM D 2519	G _{xy} (MPa)	+92%
in plane she		τ_{xy} (MPa)	-22%
Interlaminar S	hear EN ISO 14130	τ_0 (MPa)	+28%

Table 2. Mechanical characterization M21E/IMA at 4K

From the view of table 2, as it was expected, the stiffness properties increase with the low temperatures, while the strength properties are reduced in some cases; although in other cases are increased. The rupture mode exhibited at 4K is the same failure that the one at RT, figure 2.



Fig. 2. Tension failure (left) and compression failure (right) at 4K

The important point of this campaign is that the material behaviour is fully characterized, and the values from the tests are incorporated in the analysis of the structure.



6. LOX COMPATIBILITY TESTS

The last of the requirements is the compatibility of the selected thermoset CFRP materials with the LOX. Normally, the materials in contact with oxygen will not ignite without a source of ignition energy. When an energy input rate, as converted to heat, is greater than the rate of heat dissipation, and the resulting heat increase is continued for sufficient time, ignition and combustion will occur.

For this reason, both materials coming from the trade-off are tested following the DIN EN 1797. The results of those tests are presented in table 3.

Material	Nu	Result of the test		
	No reaction with oxygen	Reaction with oxygen	Total	Result of the test
8552/IM7	9	15	24	Non compatible
M21E/IMA	15	9	24	Non compatible

Table 3. LOX Compatiblity Tests

The table 3 shows that both epoxy materials are not compatible with oxygen. This is a clear limitation for using those CFRP materials in the LOX tank without any protection. For this reason, a liner must be used in the inner part of the LOX tank in order to avoid direct contact between CFRP and LOX.

7. CONCLUSIONS

- CFRP materials are identified as potential candidates for cryogenic tanks applications instead of the metallic alloys.
- The main requirements from the functional specification of cryogenic tanks structures are derived, and linked to the expected material properties.
- Permeability tests are performed on CFRP specimens fully representative of the tank structure. Differences between materials are identified, and also the influence of different thicknesses layers.
- A mechanical characterization is performed at cryogenic temperature, and the behaviour of the material is derived to use those values in analysis.
- The bare thermosets CFRP materials are not compatible with LOX.

ACKNOWLEMENTS

The authors acknowledge every person involved in this project for their work and dedication and the support of ESA team.



Diseño y validación experimental de un cajón de impacto para Fórmula Student

C. Pagola, L. Távara, J. Justo Grupo de Elasticidad y Resistencia de Materiales, Universidad de Sevilla, España.

RESUMEN

El presente trabajo contempla el diseño y proceso de validación de un atenuador de impactos, específicamente concebido para el monoplaza ART-15, desarrollado por el equipo ARUS, presentado a las competiciones de Fórmula Student que tendrán lugar en Hockenheim (Alemania) y en Montmeló (España). El atenuador ha sido diseñado de acuerdo a la reglamentación de dichas competiciones, teniendo como objetivo conseguir disipar una cantidad mínima de energía de 7350 J y limitar las aceleraciones sufridas en caso de impacto a 40 g de pico y 20 g de aceleración media. La validación de los objetivos de diseño se realizó mediante un experimento a escala real, en el cual se demostró que la pieza satisface adecuadamente todos los requerimientos.

PALABRAS CLAVE: CFRP, impacto, Formula Student, seguridad.

1. INTRODUCCIÓN

Las asombrosas propiedades de los polímeros reforzados con fibras de carbono, relativas a su capacidad de absorción de energía específica y alta resistencia específica, hacen que este tipo de materiales sean una opción a tener muy en cuenta a la hora de diseñar elementos de seguridad ante impactos. El potencial de reducción de peso en aplicaciones de automoción es, por esto, muy alto, lo que los hace idóneos tanto para su uso en competición, como su posterior aplicación a coches comerciales [1].

La motivación de este trabajo se encuadra en el desarrollo de un monoplaza, el ART 15, que sea competitivo a nivel mundial con otras universidades, proyecto llevado a cabo por los estudiantes de la Universidad de Sevilla del equipo Andalucía Racing US (ARUS). Este bólido se llevará a dos eventos de Fórmula Student (Hockenheim y Montmeló), competición de diseños de coches tipo fórmula hechos por estudiantes a nivel mundial. El atenuador se colocará en la parte frontal del chasis del ART 15, pegado al plato anti intrusión, que mantiene el *cockpit* aislado, y está diseñado para absorber tanto impactos centrados como con cierto ángulo.

1.1 Mecanismos de disipación de energía:

La disipación de energía en esta pieza se consigue mediante cuatro mecanismos de daño propios de los materiales compuestos, buscando una rotura del material controlada y progresiva, lo cual maximiza las posibilidades de absorción energética del composite. Dichos mecanismos son: rotura de fibras a compresión, rotura de la matriz,



delaminación, y separación de fibra y matriz [2]. Para lograr esta rotura controlada del material, incluyendo todos estos mecanismos, y evitando el pandeo total de la pieza, que provocaría el fallo completo de ésta con la mínima absorción de energía, se demarcan como importantes dos parámetros fundamentales: la geometría de la sección transversal y la secuencia de apilado. El estudio de estos dos parámetros se ha llevado a cabo, buscando soluciones óptimas para cada parámetro haciendo constantes todos los demás, mediante análisis paramétricos con elementos finitos, usando los programas comerciales ANSYS® Mechanical y LS-DYNA®.

2. ESTUDIO NUMÉRICO

2.1 Estudio de la sección transversal:

Este parámetro se revela especialmente importante, debido a su influencia directa con la facilidad con la que la pieza sufre un pandeo total, mecanismo de fallo que no conlleva una absorción máxima de energía. El estudio abarca hasta doce secciones diferentes, analizadas mediante el módulo Mechanical de ANSYS, mediante un estudio de pandeo modal.

El modelo analizado en cada caso consiste en una extrusión de la geometría de la sección transversal, de 200 mm de alto. Para su análisis modal, se establecen condiciones de contorno de empotramiento en el borde inferior de la pieza, limitando todos los grados de libertad de los nodos que constituyen dicho filo inferior. Además, se someten a una carga de presión distribuida linealmente en el borde superior, de valor unidad. Para no complicar este análisis innecesariamente, se utilizaron elementos de tipo Shell siguiendo una ley de comportamiento isótropa elástica lineal. Mediante un análisis de pandeo en primer modo, se obtuvo la carga a la que la sección sufriría el pandeo total, valor que se ha utilizado para comparar entre las distintas geometrías estudiadas. Un resumen del estudio paramétrico se puede ver en la Tabla 1.

Tubia: 1: Resultados estudio de pañaco											
Nombre	Carga	Perímetro	Nombre	Carga	Perímetro						
Sección	Pandeo (N)	(mm)	Sección	Pandeo (N)	(mm)						
Cuadrado	14	600	Cuatro ondas	566.7	943.38						
Una onda	134.51	784.46	Cuatro ondas 2	509.61	923.54						
Una onda 2	127.82	794.832	Cinco ondas	388.58	945.38						
Dos ondas	372.66	833.29	Cinco ondas 2	532.84	1051.65						
Tres ondas	439.24	881.52	Diez ondas	146.55	946.38						
Tres ondas 2	407.45	872.82	Círculo	430.71							

Tabla. 1. Resultados estudio de pandeo

La sección escogida finalmente es la denominada "Cuatro Ondas 2" debido a que, pese a no ser la que más carga es capaz de soportar, es simétrica, lo que facilita su fabricación y, además, su perímetro es menor, por lo que necesitará menos material y, por tanto, pesará menos que las secciones que la superan en carga. En la Figura 1 se pueden ver las dimensiones finales de la pieza.





Fig. 1. Plano Cajón de impacto

2.2 Estudio dinámico

El siguiente parámetro a controlar, es el tipo de laminado con el que se fabrica el atenuador. Se estudió con el programa comercial LS-DYNA, código de resolución de problemas dinámicos de tipo explícito. Este programa fue elegido debido a su optimización y larga aplicación en estudios de impacto y en el sector automovilístico, además de que incluye leyes de comportamiento del material específicas para daño de materiales compuestos, como el material 22 y el 55/54. El estudio se planteó siguiendo las especificaciones recogidas en las normas de FSAE [3] 2015, por lo que el ensayo dinámico se planteó como una placa plana con una masa total de 300 Kg, lanzada a una velocidad de 7 m/s (de manera que se alcanza una energía total de 7350 J), contra la pieza, que se encuentra fijada en su parte inferior con condiciones de contorno de empotramiento, limitando todos sus grados de libertad.

2.2.1 Descripción del modelo

De manera similar al modelo utilizado en el estudio de la geometría de la sección, ésta se extruye una longitud de 200 mm en dirección perpendicular para modelar la geometría final de la pieza. Se puede ver una captura del modelo final en la Figura 2.



Fig. 2. Modelo Ls-Dyna

El cajón se modeló con elementos de tipo Shell, utilizando la formulación de Belytschko-Tsay, basándose en [4]. Este tipo de elemento se elige para simplificar el modelo y ahorrar tiempo de computación, frente a la utilización de elementos sólidos, además de tener opciones específicas para introducir las diferentes orientaciones de láminas. El mallado se realizó con la herramienta automática para mallado de superficies, sumando un total de 10552 elementos, ajustando los parámetros para tener un tamaño máximo de elemento de 6 mm, mínimo de 1 mm con una desviación máxima de 0.15 y máximo ángulo entre ellos de 20 grados. Esta malla fue elegida optimizando



el número de elementos utilizados, tiempo de computación y precisión del resultado, mediante un estudio de convergencia de la malla. Finalmente, la ley de comportamiento del material elegida para este estudio es la MAT54_ENHANCED_COMPOSITE_DAMAGE, que incluye el criterio de fallo de Chang y Chang [5]. Los parámetros utilizados en este modelo son los usados en [1].

2.2.2 Resultados

Los análisis llevados a cabo incluyen laminados de 6 y 8 capas unidireccionales con distintos ángulos de laminación, cuyos resultados se incluyen en la Figura 3. En ella se representan aceleraciones sufridas frente al desplazamiento de la masa impactante y la energía absorbida.



Fig. 3. Resultados de los análisis numéricos con 8 laminados diferentes

Se puede observar que en casi todos los casos estudiados se tiene una deceleración pico mayor de 40 g, y una aceleración media que también supera los máximos permitidos por la competición, sin llegar a absorber toda la energía necesaria en casi todos los laminados de 6 capas. Esto lleva al desarrollo de un iniciador de daño en el borde frontal del atenuador, que propicia una fractura más controlada del material a la vez que reduce la fuerza necesaria para romperlo, y, por tanto, la deceleración sufrida en el impacto. También se observa en estas gráficas que las fibras que mejor trabajan son aquellas dispuestas a 0°, siempre que se envuelvan con otras, por lo que se prevé que los tejidos tendrán las mismas prestaciones con mayor facilidad de fabricación.

Se observa además que los datos arrojados por las simulaciones en cuanto a energía



absorbida por la pieza son menores, debido a energías disipadas de manera no física en la simulación (Hourglassing), manteniéndose éstas siempre inferiores al 5%.

La existencia de parámetros como el parámetro SOFT, de carácter numérico, sensibles a la geometría y a los demás parámetros de entrada de la ley de comportamiento, hacen necesario un ajuste posterior para afinar en valores de fuerza pico y media, resultando ser, con los parámetros expuestos anteriormente, valores bastante menos rígidos de lo que se comprobó experimentalmente.

3. ESTUDIO EXPERIMENTAL

En las probetas se utilizó tejido por su facilidad de fabricación. La laminación e impregnación de las probetas se realizó de manera manual, con posterior curado en bolsa de vacío 24 h a temperatura ambiente más 6 h posteriores de curado a 60°C.



Fig. 4. Distribución final de las láminas



Fig. 5. Resultados análisis experimentales del laminado final.

Los ensayos consistieron en el lanzamiento de una masa guiada de 318 kg desde una altura de 2.45 m de altura, consiguiendo una energía de ensayo de 7643 J, para tener seguridad de que el atenuador pueda disipar los 7350 J. Las probetas se colocaron en unos soportes de acero diseñados específicamente para simular la parte frontal del ART 15. La adquisición de datos se realizó mediante un acelerómetro y una cámara de alta velocidad, para poder correlacionar dos medidas directas del fenómeno estudiado [6].



Debido al que el desarrollo de los iniciadores de daño fue basado en la prueba y error, los ensayos se realizaron de manera consecutiva, cambiando los parámetros necesarios para la siguiente probeta, llegando a un total de más de 10 probetas analizadas, de las cuales se muestra la elegida finalmente, que cumple las especificaciones en la Figuras 4 y los resultados en la Figura 5.

4. CONCLUSIONES

Se ha presentado el diseño de un atenuador de impactos para Fórmula Student

Comparando entre el estudio numérico y experimental del ensayo de impacto, se ha mostrado que el programa LS-DYNA produce buenos resultados de manera cualitativa pero no cuantitativa. Para lograr un resultado adecuado, se hace imperativo una correlación entre los resultados numéricos y experimentales. Esto es debido a que muchas de las variables que se incluyen en el modelo (SOFT, ALPH, etc) no tienen valores teóricos asociados. Sin embargo el estudio modal sí ha servido de ayuda para el diseño del atenuador de impacto.

Los resultados experimentales muestran que el diseño llevado a cabo cumple los requerimientos establecidos por las normas de las competiciones, donde lo más relevante ha sido la inclusión de los iniciadores de daño.

AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer la financiación de la Junta de Andalucía y el Fondo Social Europeo (Proyectos de Excelencia TEP-2045, TEP-4051 y P12-TEP1050), del Ministerio de Educación y Ciencia (Proyectos TRA 2006-08077 y MAT 2009-14022) y del Ministerio de Economía y Competitividad y del Fondo Europeo de Desarrollo Regional (Proyectos MAT 2013-45069-P, MAT 2012-37387 y DPI 2012-37187). Un especial agradecimiento al equipo ARUS y a Sergio Esteban por el uso de las instalaciones del laboratorio de Ing. Aeroespacial de la ETSI-US.

REFERENCIAS

- 1. HUANG, J. y WANG, X. (2009). Numerical and experimental investigations on the axial crushing response of composite tubes. *Composite Structures*, 91, pp. 222-228.
- 2. PARIS F. (2001). A study of failure criteria of fibrous composite materials. NASA/CR-2001-210661.
- 3. SAE INTERNATIONAL (2014) 2015 Formula SAE® Rules. 09/17/2014 Revision.
- 4. ANDERSSON, M. Y LIEDBERG, P (2014) Crash behavior of composite structures. A CAE benchmarking study. *Master thesis – Chalmers University of Technology. Suecia*.
- CHANG, F.K. y CHANG, K.Y (1987) A Progressive Damage Model for Laminated Composites Containing Stress Concentrations. *Journal of composite materials*, 21, pp. 835-855.
- 6. ABRAHAMSON, C. BRUNS, B. HAMMOND, J. LUTTER, J. Y DUAN, S. (2010). Formula SAE impact attenuator testing. *Mechanical Engineering Department. San Diego State University.*



Estudio postpandeo de placas de materiales compuestos en paneles integrales aeronáuticos

P.J. Patón Pozo, J.L. Pérez Aparicio,

Dto. Mecánica Medios Continuos, Universitat Politècnica València, Spain

RESUMEN

El estudio detallado de postpandeo de piel en paneles rigidizados: experimental, analítico y numérico ha permitido diseños en la industria aeronáutica con límites de carga varias veces superiores al de inicio de pandeo. Aunque existe suficiente información para paneles de aluminio, para materiales compuestos no hay ni orientaciones de diseño ni consenso sobre métodos de cálculo. Consecuentemente, se diseñan paneles de compuestos con geometría de los de aluminio, desaprovechando las ventajas intrínsecas del primero e incurriendo en penalizaciones de coste y peso.

En este trabajo, desde el planteamiento de las ecuaciones básicas de Von Karman se usa una solución analítica tomada de la literatura y se formula otra similar; ambas se analizan con el programa Abaqus[©]. La aplicación es una placa articulada, en la que varía la deformabilidad de los bordes no cargados. En primer lugar y con una perturbación lineal se evalúa la carga crítica de primer pandeo y los modos asociados. A continuación, estos modos se usan para generar una imperfección que es el punto de partida del análisis nolineal de postpandeo a través de un algoritmo basado en la resolución de "*Arc Length*" o método de Riks. Se han probado incrementos de carga y desplazamiento hasta 5 veces los valores iniciales de pandeo.

Los resultados se presentan en gráficas que comparan deflexión y tensiones en puntos determinados de la placa entre métodos analíticos y numéricos. Como caso básico, se presentan resultados de placas de aluminio con muy buena concordancia. Las más significativas diferencias en los resultados para laminado simétrico se comentan y justifican. En particular, el número de términos usados en la solución analítica es determinante para relaciones de carga mayores que tres.

PALABRAS CLAVE: Pandeo, postpandeo, placas, panel, solución analítica, condiciones de contorno, elementos finitos, método Riks.

1. INTRODUCCIÓN

Un buen diseño de la secuencia de pandeo de cada uno de los elementos que conforman un panel es crucial para obtener una estructura resistente y ligera. El primer modo de pandeo deseable en un panel reforzado es el pandeo local de la piel, es decir, el pandeo de las placas situadas entre los larguerillos. Este modo permite a la piel trabajar en elevados regímenes de post-pandeo redistribuyendo la carga hacia los rigidizadores y



aportando así gran robustez a la estructura.. El pandeo a flexión del panel o el pandeo global de los larguerillos se debe evitar, pues implica una sobrecarga de los paneles adyacentes que deriva en un fallo catastrófico. Por el contrario, si se produce un fallo en la piel o en un larguerillo, el panel no vería limitada tan severamente su capacidad para aguantar carga sin sobrecargar los paneles adyacentes. Esta capacidad de aguante de los paneles después del pandeo de la piel se puede observar en la Figura 1 superior.



Figura1: Ejemplo de estructura aeronáutica en post-pandeo, arriba. Descomposición de un panel para estudio, abajo.

Debido al importante papel que desempeña la inestabilidad local en los paneles, en este documento se estudiará a dos niveles el pandeo de las placas que conforman la piel de los paneles integrales aeronáuticos. El primer nivel se centrará en el cálculo de cargas críticas que provocan el inicio de pandeo de placas sometidas a diversas solicitaciones; en el segundo se analizará el comportamiento de las mismas una vez han pandeado, es decir, han entrado en régimen de post-pandeo.

Dependiendo del tipo de rigidizador se observan diferentes condiciones de contorno laterales, así como diferentes solicitaciones en la placa a analizar. En larguerillos con baja rigidez torsional (sección abierta), la piel podrá girar libremente como si de una articulación se tratara, mientras que los larguerillos con alta rigidez a torsión (sección cerrada) forzarán a la piel a permanecer recta en sus extremos, es decir, aproximándose a conseguir una pendiente nula como en un empotramiento.

2. PANDEO INICIAL DE PLACAS

Antes del estudio la placa en régimen de post-pandeo, es necesario estimar su carga crítica de inicio de pandeo a través de métodos basados en la minimización de la energía total $\Pi = U_D + W$. Una de las técnicas más comunes es el Método de Ritz, (1) que calcula la energía con series trigonométricas (o otras funciones X_m , Y_m) de coeficientes V_{nm} indeterminados. Otro, los métodos numéricos como el de los Elementos Finitos (MEF) que, aunque preciso y fácil de usar, tiene el inconveniente de requerir la



realización de un gran número de casos.

$$w(x, y) = \sum_{m=1}^{\infty} \sum_{n=1}^{\infty} W_{mn} \cdot X_m(x) \cdot Y_n(y)$$
(1)

En la Figura 2 se presentan los resultados de inicio de pandeo para una placa articulada sometida a compresión biaxial y a cortante por los dos métodos. Cabe destacar la influencia del número de términos empleados mediante Ritz, donde se puede apreciar que en placas, la solución con 4 términos no presenta gran desviación respecto a otras más precisas o la de Elementos Finitos. Los picos que se observan en las curvas de la figura indican cambio de modo de pandeo: para el primero el modo presentará una sola semilongitud de onda en dirección de la carga. Para a/b < 3/2 la carga es constante.



Figura 2: Curva de inicio de pandeo en un laminado [0/90/45]s T300/epoxy

2. POST-PANDEO DE PLACAS

Las placas poseen una gran capacidad de soportar carga adicional después de pandear lo que las hace atractivas en el diseño de estructuras ligeras como las aeronáuticas. En post-pandeo, la deflexión aumenta lentamente con el incremento, permitiendo soportar mucha más carga antes de que los momentos flectores se tornen críticos. Esta capacidad extra se debe a que los bordes longitudinales están normalmente restringidos a no permitir deflexión y en muchos casos a permanecer rectos.

Se desarrollan deflexiones importantes que igualarán o sobrepasarán el espesor; la energía de deformación debida a la extensión del plano medio y las fuerzas de membrana no podrán ser despreciadas. Por tanto, su estudio precisa la teoría cinemática no lineal de gran deformación. Cada punto del plano medio sufre desplazamientos en su plano constantes u(x,y), v(x,y) y w(z) fuera de él, el último del mismo orden de magnitud que el espesor. Por ello es necesario conservar los términos de la pendiente al cuadrado y las relaciones cinemáticas del plano medio se transforman en expresiones no lineales.

Estableciendo el equilibrio diferencial en una placa y aplicando las suposiciones y relaciones anteriores, se llega a dos ecuaciones conocidas como de *von Karman* que rigen el comportamiento a post-pandeo. Para un laminado simétrico $B_{ij} = 0$, la de arriba (ec. de equilibrio) describe el comportamiento a flexión y su acoplamiento con el estiramiento; la segunda (ec. de compatibilidad) relaciona el comportamiento a membrana con las curvaturas fuera del plano.



$$\frac{\partial^2 M_x}{\partial x^2} + 2 \frac{\partial^2 M_{xy}}{\partial x \partial y} + \frac{\partial^2 M_y}{\partial y^2} + N_x \frac{\partial^2 w}{\partial x^2} + 2N_{xy} \frac{\partial^2 w}{\partial x \partial y} + N_y \frac{\partial^2 w}{\partial x^2} = 0$$
$$\frac{\partial^2 \epsilon_{x0}}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \epsilon_{y0}}{\partial x^2} - \frac{\partial^2 \gamma_{xy0}}{\partial x \partial y} = \left(\frac{\partial^2 w}{\partial x \partial y}\right)^2 - \frac{\partial^2 w}{\partial x^2} \frac{\partial^2 w}{\partial y^2}$$
$$N_x = \frac{\partial^2 F}{\partial y^2}, \qquad N_y = \frac{\partial^2 F}{\partial x^2}, \qquad N_{xy} = -\frac{\partial^2 F}{\partial x \partial y}$$
(2)

donde M_x , M_y , M_{xy} están relacionadas con las derivadas de w mediante las habituales matrices A, D de CLPT. Las solicitaciones axiles se definen mediante la función de tensiones de Airy F, como sumatorio de series trigonométricas con coeficientes indeterminados que cumplen las condiciones de contorno, (3).

Se desarrolla la solución de (2) para una placa articulada sometida a compresión simple y a/b < 3/2. Como en pandeo inicial, en estas placas el primer modo de pandeo será una semilongitud de onda. Para laminados simétricos se establece

$$F = -\frac{N_x}{2}y^2 - \frac{N_y}{a}x^2 + \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} F_{mn}\cos\frac{m\pi x}{a}\cos\frac{n\pi y}{b}$$
$$F \approx -\frac{N_x}{2}y^2 - \frac{N_y}{a}x^2 + F_{20}\cos\frac{2\pi x}{a} + F_{02}\cos\frac{2\pi y}{b}$$
$$F_{02} = \frac{b^2}{32a^2(A_{26}^2 - A_{22}A_{66})}det(A)W_{11}^2, \qquad F_{20} = \frac{a^2}{32b^2(A_{16}^2 - A_{11}A_{66})}det(A)W_{11}^2$$

Los coeficientes F_{02} y F_{20} se han calculado introduciendo las series en la segunda de (2); por identificación se obtienen sus expresiones. Introduciendo entonces en la primera de (1) y otra vez por identificación se deduce W_{11} . El resultado se expresa en (4) para material isótropo (arriba), laminado simétrico pero con $A_{16}=A_{26}=D_{16}=D_{26}=0$ (medio) y simétrico también pero con matrices completas (abajo).

$$W_{11} = \sqrt{\frac{4t^2(a^2 + b^2)^2}{3(v^2 - 1)(\beta a^4 + b^4)}} \left[\frac{N_x}{N_{cr}} - 1\right]}$$
$$W_{11} = \sqrt{\frac{16A_{11}A_{22}(a^4D_{22} + 2a^2b^2(D_{12} + 2D_{66}) + b^4D_{11})}{(A_{11}A_{22} - A_{12}^2)(\beta a^4A_{22} + A_{11}b^4)}} \left[\frac{N_x}{N_{cr}} - 1\right]}$$
$$W_{11} = \sqrt{\frac{16(A_{16}^2 - A_{12}A_{66})(A_{26}^2 - A_{22}A_{66})(a^4D_{22} - 4a^3bD_{26} + 2a^2b^2(D_{12} + 2D_{66}) - 4ab^3D_{16} + b^4D_{11})}{det(A)(\beta a^4(A_{26}^2 - A_{22}A_{66}) + b^4(A_{16}^2 - A_{11}A_{66}))}} \left[\frac{N_x}{N_{cr}} - 1\right]}$$
(3)

En régimen de post-pandeo, se puede dividir una placa según la hipótesis que se asigne a los bordes no cargados (lado *b* en Figura 1).

- a) Rectos e inmóviles.
- b) Rectos pero con libertad de traslación en v.
- c) Sin restricción al movimiento en v ni necesidad de permanecer rectos.

En (4), β =3 para la primera hipótesis e β =1 para la tercera.

Se ha empleado un solo término en deflexión (suficiente para correctamente representar



el modo de pandeo) y dos en tensión para capturar la variación de tensión.

En MEF y para inicio de pandeo se usa una perturbación lineal que da la carga crítica de pandeo y el modo asociado. Pero para post-pandeo se requiere procedimientos no lineales basados en una imperfección inicial combinación de los modos de pandeo iniciales. El procedimiento, basado en el de la tangente de Newton, desarrolla incrementos de carga o de desplazamiento, por lo que en cada instante habrá un radio finito de convergencia. Muchos materiales y cargas de interés tendrán una respuesta dependiente del camino, por lo que es esencial limitar la amplitud de los incrementos.

A continuación se presenta la deflexión en el centro de la placas vs. carga normalizada, para resultados analíticos y de MEF y 3 materiales. Las hipótesis son a), columna izqda., y c), columna drcha. Las figuras conceptuales dentro de los gráficos ilustran las hipótesis y las condiciones de contorno usadas en MEF.

2.1 Material aluminio aeronáutico

Para el caso de una placa de Al-6061-T6 isótropa, se aprecia en las figuras superiores que el modelo analítico concuerda con el control por carga de MEF hasta w/t < 2. En este ratio y en la figura de la izqda. se precia un cambio de modo (la flecha disminuye en el centro) para control por carga. Para ambas hipótesis el control por desplazamiento sobreestima la deflexión y no captura el cambio de modo de pandeo. Para la hipótesis c), la correlación entre el modelo analítico y el control por carga es menos efectiva, y se comprueba como la placa tiende a deformarse menos que la anterior debido a la ausencia de tensiones de compresión laterales.

2.2 Laminado simétrico [0/90/±45]s

Para este laminado de material T300/5208 sin acoplamientos extensión-cortante-torsión, se vuelve a comprobar como el control por carga es más efectivo, especialmente si se mantienen los bordes descargados rectos como se muestra en las figuras intermedias. El cambio de modo se produce ahora para una flecha más grande.

2.2 Laminado simétrico [0/45/90]s

Se simula un laminado más general con acoplamientos en el plano y en flexión, figuras inferiores. Para a) ambas controles concuerdan bien con el modelo analítico. Pero, al contrario que en los materiales anteriores, el control por desplazamiento es más fiel al modelo analítico pese a no capturar ningún cambio de modo. El control por carga subestima a los otros dos pero sí capta el cambio de modo. Para c), el control por desplazamiento también consigue mejor correlación con el modelo analítico, a pesar de empezar a divergir lentamente para cargas altas.

3. CONCLUSIONES

- El control por carga tiende a ligeramente subestimar el modelo analítico mientras que el control por desplazamiento lo sobreestima.
- Al modelar la hipótesis a), ningún modelo MEF capta cambios de modo.
- La deflexión en centro de placa varía según sea el modelo de borde descargado. Para un borde mantenido recto es mayor que para uno libre.
- El modelo analítico no es capaz de capturar cambios de modo ya que se ha



desarrollado solo para pandeo en una semilongitud de onda (pandeo simétrico).

- El control por carga en MEF y el modelo analítico propuesto presentan mayor correlación para placas isótropas y con laminado simétrico acoplado.
- En c), la *w* analítica se aproxima a la media de la de los modelos de control carga y de desplazamiento.



Figura 3: Post-pandeo para placa de Al-6061-T6 (superior), T300/5208 [0/90/±45]s (medio) y [0/45/90]s (inferior). Columna drcha. hipótesis a), izqda., c)

REFERENCIAS

- 1. WHITNEY, J.M. (1987). *Structural Analysis of Laminated Anisotropic Plates*. Technomic Publishing Company, Inc. Lancaster, Pennsylvania.
- 2. KASSAPOGLOU, C. (2010). Design and Analysis of Composite Structures with *Applications to Aeroespace Structures*. John Wiley & Sons. New York.
- 3. REDDY, J.N. (2004). Mechanics of laminated composite plates and shells. *Theory & Analysis*. CRC Press. New York.



Tecnología náutica de alta competición aplicada al espacio: Uniones integrales de fibra de carbono en estructuras espaciales

L.Yuste¹, J.Nieto², A.Pipó³, P.Santarsiero⁴, R.Bureo⁵

Airbus Defence and Space, España.
Comet Ingeniería, España.
Prosix Composite Engineering, España.
King Composite, España

5. Mechanical Engineering Department, European Space Agency, The Netherlands

RESUMEN

Este trabajo expone los estudios llevados a cabo para evaluar distintas alternativas de optimización de uniones estructurales habituales en diseños dentro del campo espacial. Para ello, se centra en la adaptación al mundo espacial de soluciones de diseño típicamente empleadas en el sector náutico de alta competición: el uso de uniones en fibra de carbono con tecnología de curado fuera de autoclave. Al mismo tiempo, se estudia otro tipo de solución típica del sector espacial: piezas en RTM (*Resin Transfer Moulding*) con preforma 3D.

La fibra de carbono es un material muy apreciado en el sector espacial cuyo uso está muy extendido tanto por sus buenas prestaciones mecánicas como por su ligereza. Sin embargo, muchas veces esa reducción de masa gracias al uso de fibra de carbono se ve en peligro cuando las uniones estructurales se hacen a través de piezas metálicas. Aparte del incremento de masa que esto supone aparecen otra serie de contraprestaciones, como por ejemplo, un comportamiento térmico no homogéneo, concentraciones locales de carga y procesos de ensamblaje complejos con métodos invasivos aumentando, además, su coste de ejecución.

Este proyecto abarca desde el estudio teórico inicial de viabilidad de las soluciones hasta su implementación en una unión estructural, todo ello complementado por un trabajo analítico de ajuste de métodos de predicción de estas soluciones con el objetivo de reducir masa, coste, conseguir un mejor comportamiento térmico global de la unión y unas buenas prestaciones mecánicas del conjunto.

Como parte del trabajo se llevan a cabo una serie de ensayos que permiten establecer comparativas entre las tradicionales soluciones metálicas y las dos alternativas propuestas tanto a nivel mecánico como en términos de masa y de coste de implementación de las mismas.

Las conclusiones extraídas del trabajo ponen de manifiesto las bondades de las soluciones alternativas en fibra de carbono y abren nuevas vías para seguir desarrollando en este tema.



1. INTRODUCCIÓN

Una de las alternativas planteadas para el diseño de uniones, la que viene directamente del sector náutico (uniones en fibra de carbono con materiales de curado fuera de autoclave), presenta como ventajas principales la ligereza y el bajo coste de las mismas, a la vez que con ellas se consiguen altas prestaciones mecánicas necesarias para hacer frente a las extremadamente severas condiciones de trabajo del ambiente náutico de alta competición. Estas tecnologías están basadas en el uso de materiales ligeros para las uniones y de materiales con curado fuera de autoclave a bajas temperaturas únicamente con uso de bolsa de vacío.

Parte de estas ventajas también son compartidas por la otra solución de unión en fibra de carbono (RTM con preforma 3D) además de contar con un buen comportamiento fuera del plano debido a la naturaleza de la pieza con tejido 3D.

Como resultado de la implementación de estas tecnologías alternativas de unión en estructuras espaciales se conseguiría:

- Reducir la masa de la estructura completa debido a la eliminación de elementos de conexión metálicos
- Mejorar el comportamiento termo-elástico por el uso de materiales similares en toda la estructura
- Reducir costes por el uso de materiales de curado fuera de autoclave (OoA: Out of Autoclave prepreg) ya que no existiría inversión en autoclave, los materiales son de menor coste (curado a baja temperatura) y una mayor simplicidad y abaratamiento del utillaje de ensamblaje que presentan estos materiales.

2. CONCEPTOS DE DISEÑO

Este estudio plantea opciones de mejora a una solución de diseño tradicional: herraje metálico de aleación de aluminio 7075-T7351 como elemento de conexión entre paneles sándwich. Éste será el punto de partida para todos los estudios comparativos que se hagan en el marco de este proyecto.

Como soluciones alternativas de diseño a la tradicional unión metálica se presentan los conceptos detallados a continuación. En todos los casos estudiados se adopta el mismo concepto de diseño para la conexión: unión entre dos paneles sándwich de fibra de carbono con núcleo metálico.

2.1 Uniones de pre-preg en fibra de carbono con materiales fuera de autoclave

La unión se realiza por medio de dos piezas con forma de "L" de material pre-preg de fibra de carbono y resina epoxi posicionadas a ambos lados de la unión entre paneles. Para conseguir una buena adaptación entre los mismos, se hace uso de un adhesivo epoxi estructural para conseguir un buen radio de acuerdo entre los paneles a unir. Este concepto de unión se puede ver en la figura 1.

Los materiales que se han empleado para esta unión son los siguientes:

- Pre-preg (cinta UD): VTM264-TR50
- Adhesivo epoxi para el radio (Adhesivo en pasta): LOCTITE EA 9394



 Adhesivo epoxi entre "L" y paneles sándwich (adhesivo en película): FM300-2U (145 g/m²)

2.2 Uniones de RTM 3D en fibra de carbono

Este tipo de unión consiste en una pieza de RTM con preforma de tejido 3D de fibra de carbono y resina epoxi, que se une mediante adhesivo a los paneles sándwich. Este concepto de unión se puede ver en la figura 1.

Los materiales que se han empleado para esta unión son los siguientes:

- Preforma 3D: Preforma 3D de fibra de carbono con módulo intermedio
- Resina RTM: RTM6
- Adhesivo epoxi entre la pieza de RTM y paneles sándwich (adhesivo en película): Redux 319L (180 g/m²)



Fig. 1. Diseño conceptual de unión con piezas en "L" de CFRP OoA prepreg y con pieza de CFRP 3D en RTM respectivamente

3. ACTIVIDADES DE DESARROLLO: FABRICACIÓN Y ENSAYOS

El objetivo principal del proyecto es realizar una campaña de ensayos de desarrollo para obtener las prestaciones mecánicas de las nuevas soluciones de diseño de uniones en CFRP entre paneles y compararlas con la solución tradicional: unión metálica. Al mismo tiempo, también se hacen estudios comparativos para evaluar peso y coste de las distintas soluciones de diseño.

3.1 Proceso de fabricación

La fabricación de los paneles y de los elementos de conexión ha seguido una secuencia completamente representativa de cualquier elemento de vuelo.

Como parte de la innovación de este proyecto, se ha desarrollado el estado B de los materiales que constituirán los elementos de conexión (piezas en "L" y pieza en RTM 3D). El estado B es obtenido en una primera etapa del proceso de fabricación a través de un curado parcial del elemento en cuestión con el fin de alcanzar un grado de curado intermedio (no completo) de la pieza. Los elementos de unión son mostrados en la figura 2.

El estado B del material proporciona ciertas ventajas:

- Flexibilidad en el proceso de fabricación
- Buena adaptabilidad geométrica
- Facilidad de ensamblaje de elementos
- Buen resultado final de la unión





Fig.2. Elementos de unión: metálico, RTM 3D (estado B) y OoA prepreg (estado B)

Posteriormente, en una segunda etapa del proceso de fabricación se procede al curado completo de las piezas de unión cuando se integran como elementos de conexión entre los dos paneles que unen (figura 3).



Fig. 3. Diferentes elementos de unión: metálico, RTM 3D y OoA prepreg

La secuencia de fabricación completa se recoge en la figura 4.



Fig. 4. Flujo de trabajo de fabricación

3.2 Ensayos

Una vez fabricados y ensamblados todos los especímenes, estos fueron ensayados a tracción pura y a momento (figura 5). Se diseñó un utillaje específico para los ensayos y todos los especímenes fueron sometidos a las mismas condiciones de contorno. Previamente a la realización de los mismos, se modelizaron y predijeron todos los resultados y posteriormente los resultados fueron correlados. Como resultado de estas actividades analíticas, se puede concluir que las predicciones se consideran muy satisfactorias debido a:



- Los valores de rotura correlados están dentro de un margen de error del 8%
- Los fallos del adhesivo y las delaminaciones producidas en el ensayo fueron identificadas en el FEM que predecía el comportamiento de estas uniones.



Fig. 5. Ensayos tracción pura y momento: metálica, RTM 3D y OoA prepreg

3.3 Fabricación de demostradores de tamaño medio

Para comprobar la factibilidad de la fabricación y la aplicabilidad de los procesos empleados en especímenes de pequeño tamaño, se fabricaron dos demostradores de tamaño medio (800 mm x 500 mm x 500 mm) de las tecnologías de unión en CFRP propuestas en este proyecto (figura 6). De esta actividad se puede concluir que los procesos y las tecnologías aplicadas son perfectamente extrapolables a estructuras de tamaño medio e incluso a gran tamaño con un pequeño desarrollo de utillaje auxiliar.



Fig. 6. Demostradores (tamaño medio) RTM 3D y OoA prepreg respectivamente

4. CONCLUSIONES

Las principales conclusiones derivadas de este trabajo son las siguientes:

- Se han conseguido armonizar técnicas habituales en la industria náutica de alta competición con los estándares empleados en el sector espacial, no sólo desde el punto de vista de materiales y sus propiedades, sino también en los procedimientos de diseño y ensamblaje de estructuras.
- Se ha demostrado que las tecnologías de unión en fibra de carbono desarrolladas en el proyecto son válidas para elementos de pequeño y medio tamaño y son escalables a estructuras de gran tamaño con pequeños desarrollos de utillaje auxiliar de montaje.
- Las uniones desarrolladas en CFRP suponen una reducción en peso del 20-25% con respecto a la unión metálica tradicional.
- Las uniones desarrolladas en CFRP suponen una reducción en coste del 15-18% con respecto a la unión metálica tradicional.
- El comportamiento mecánico de la unión de RTM es muy similar al de la unión metálica, mejorando incluso su comportamiento bajo cargas de momento.
- El comportamiento mecánico de la unión a través de cartelas de OoA prepreg está indicado para uniones de menor solicitación mecánica que la conexión metálica tradicional.



 Los modelos matemáticos y programas de cálculo empleados para las predicciones y correlaciones han demostrado unos altos niveles de precisión (< 8% de error con respecto a los valores reales de ensayo), no sólo en el valor de resistencia última de la unión, sino también en los mecanismos de rotura.

La tabla 1 muestra una comparación entre los resultados de ensayo de las tres configuraciones estudiadas y los requisitos especificados para una estructura real. Los resultados comparativos vienen dados en términos de margen de seguridad (MoS) como muestra la ecuación (1).

$$MoS = \frac{Flujo_{real}}{Flujo_{especificación}} - 1 \tag{1}$$

Tabla 1. Comparativa de diferentes tecnologías de unión: prestaciones mecánicas

	Unión metálica	Unión RTM-3D	Unión OoA pre-preg
Ensayo a tracción	1.11	0.65	0.04
Ensayo a momento	3.76	5.34	1.88

La tabla 2 muestra un resumen comparativo de los estudios de peso y coste de las distintas tecnologías de unión presentadas.

Tabla 2. Comparativa de diferentes tecnologías de unión: peso y coste

	Unión metálica	Unión RTM-3D	Unión OoA pre-preg
Peso de la unión	100%	78%	76%
Coste de la unión	100%	82%	85%

5. REFERENCIAS

- 1. EUI-AHS/5297/MF/GB/ap. Space specifications check list. Issue 1. 25/04/2006
- ESHELBY, J. D. (1957). The Determination of the Elastic Field of an Ellipsoidal Inclusion, and Related Problems. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, 241, No. 1226. pp. 376-396.
- 3. MORI, T. AND TANAKA, K (1973). Average stress in matrix and average elastic energy of materials with misfitting inclusions. *Acta Metallurgica*, 21, pp. 571-574.
- 4. HUYSMANS, G. (2001). *Generic micromechanical modelling of textile composites*. PhD Thesis. Katholieke Universiteit, Leuven.
- 5. PIPÓ, A.; YUSTE, L. *Assembly of space CFRP structures with racing sailing boats technology*. ITI-A00011082 WP1-WP2 Final Report .
- 6. NIETO, J.; MARQUES, E. et al. *DT-10001-001: Design and analysis of composite joint between two composite panel.* ITI-A11082/WP3 Final Report.
- 7. BLACKMAN B.R.K.; KINLOCH A.J. Protocol for the Determination of the Mode I Adhesive Fracture Energy, GIC, of Structural Adhesives using the Double Cantilever Beam (DCB) and Tapered Double Cantilever Beam (TDCB) Specimens. Version 00-08. 22-06-00



Diseño y fabricación en fibra de basalto y de carbono de un cuadro de bicicleta de competición

E. Romero¹, J. Justo², F. París²

 RACORMANCE – Composites Bikes.
Grupo de Elasticidad y Resistencia de Materiales, E.T.S. Ingeniería, Universidad de Sevilla, España.

RESUMEN

La fabricación de cuadros de bicicleta de competición hasta la fecha, está dominada por el uso intensivo de fibra de carbono, por sus excelentes propiedades mecánicas específicas (entendiendo por específico el valor de la propiedad dividido por su densidad). La rigidez y bajo peso de este material permite obtener una gran eficacia ante casos de carga de pedaleo y toma de curvas a alta velocidad. Sin embargo, presenta un hándicap de incomodidad a la hora de afrontar largas distancias en terrenos con irregularidades. Es en este aspecto donde puede jugar un papel importante la fibra de basalto, con el objetivo de obtener unas mejores propiedades de flexibilidad y absorción de impactos, pero sin comprometer la rigidez global de la estructura. Se realizan en este trabajo tres tipos de análisis, recogidos en la norma de homologación de bicicletas, en los que se busca estudiar la viabilidad de la construcción de cuadros en fibra de basalto. Como conclusión, se ha obtenido que la configuración óptima es dividir el cuadro de la bicicleta en dos zonas: zona de confort realizada en fibra de basalto y zona de potencia realizada en fibra de carbono.

PALABRAS CLAVE: Análisis, fibra de basalto, fibra de carbono, bicicleta.

1. INTRODUCCIÓN

El mercado de bicicletas de gama alta está copado por el empleo de fibra de carbono. El uso de este material permite obtener unos ratios de rigidez frente a peso, por tanto de rendimiento, inalcanzables para otros materiales. Esta rigidez de la estructura se traduce en una inmediata transmisión de las fuerzas de pedaleo que ejerce el ciclista y una óptima estabilidad en curvas a alta velocidad. Sin embargo, en el plano longitudinal, supone que todas las irregularidades del terreno se trasladen directamente al cuerpo del ciclista, incurriendo en un exceso de fatiga muscular.

En este trabajo se estudia la posibilidad de fabricar un cuadro de bicicleta de competición usando fibra de basalto. Conocidas las buenas propiedades mecánicas de resistencia del material, flexibilidad y baja densidad, se plantea la aplicación del mismo en ciertas partes del marco con el objetivo de incrementar la comodidad de rodadura y la absorción de impactos, pero sin perjudicar la rigidez global de la estructura, y como consecuencia, la óptima transmisión de fuerzas y bajo peso que presentan las bicicletas fabricadas en fibra de carbono.



Para encontrar una solución de compromiso entre rigidez y comodidad, se procede a analizar el mismo cuadro de bicicleta, con el mismo laminado, pero cambiando los materiales. Los análisis se han realizado usando el programa de elementos finitos Abaqus y están basados en la normativa de homologación de bicicletas UNE-EN 14781 [1]. Todos los ensayos están enfocados a la posterior fabricación del cuadro de bicicleta, que se realizará mediante *"filament winding"*. El proceso productivo es el denominado "tubo a tubo" y en el que se usan racores fabricados en fibra de carbono para la unión de los tubos que forman el marco.

2. ENSAYOS.

Los tres casos de carga que se analizan están basados en la norma UNE-EN 14781, de obligado cumplimiento para la homologación de bicicletas de carretera. Se procede a estudiar la viabilidad de la fibra de basalto para la construcción de cuadros de bicicleta de competición, con el objetivo de mejorar la flexibilidad vertical de la estructura sin comprometer la rigidez lateral-direccional de la misma.

Los casos de carga que se realizan están basados en la determinación de la rigidez global de la estructura ante la aplicación de una serie de cargas, según se muestra en la Figura 1 (a), (b), (c).

- Test de rigidez de pedaleo: Se busca la deflexión mínima de la caja de pedalier.
- Test de rigidez a torsión ante una carga transversal aplicada en el tubo de dirección: Se busca el giro mínimo de la estructura ante una torsión pura del tubo de la dirección.
- Test de flexibilidad vertical: Disminución de la rigidez del tubo vertical y de la tija del sillín, para una mejor absorción de impactos.





En cada ensayo, se mide el desplazamiento u producido por la carga F en el punto de aplicación de la misma para posteriormente obtener la rigidez de la estructura en cada caso según (1).

$$K = F/u \tag{1}$$

El objetivo principal de este estudio es obtener unos parámetros de rigidez de pedaleo y de rigidez a torsión del tubo de dirección lo más alto posible, para una eficiente transmisión de las fuerzas de pedaleo y una alta estabilidad en curva a alta velocidad



respectivamente. Por otro lado, la rigidez para el ensayo de flexibilidad vertical, debe

Todos los casos de carga están realizados sobre la geometría que se muestra en la Figura 2, empleando siempre las mismas secciones de tubo y el mismo laminado. El laminado que se emplea es el que se ha entendido como más adecuado tras realizar modelos previos y es el que se muestra en la Tabla 1.

ser lo más baja posible para mejorar la comodidad en ruta.

	LAMINADO (°)
Tubo dirección	9 x [0, 90]
Tubo horizontal	$[\pm 25, \pm 45, \pm 45, \pm 25]$
Tubo diagonal	$[\pm 25, \pm 45, \pm 25, \pm 25, \pm 45, \pm 25]$
Tubo vertical	$[90, 90, \pm 45, \pm 25, \pm 25]$
Pedalier	$[90, 90, \pm 45, \pm 25]$
Tirantes	$[\pm 25, \pm 45, \pm 25]$
Vainas	$[\pm 25, \pm 45, \pm 25, \pm 45, \pm 25]$

Fahla	1	Secuencia	de	laminado	de	los	tubos	realizados	nor '	filamont	winding	,,
i adia	1.	Secuencia	ue	lammauo	ue	105	lubos	realizados	por	Juameni	winaing	

En los distintos casos de carga que se analizan, se procede a sacar conclusiones debidas a fabricar la estructura en fibra de carbono, en fibra de basalto y mediante una configuración mixta utilizando fibra de basalto y carbono. Para la configuración mixta, se considera dividir la estructura en dos zonas, como muestra en la Figura 2:

- Zona de confort, realizada en fibra de basalto: Tubo horizontal, vertical y tirantes. Se considera que son estos perfiles los que contribuyen a mejorar los resultados de flexibilidad y absorción de impactos.
- Zona de potencia, realizada en fibra de carbono: Tubo de dirección, diagonal y vainas. Es en esta parte de la estructura donde se busca maximizar los resultados de rigidez de pedaleo y de rigidez a torsión del tubo de dirección.



Figura 2. Partes de la bicicleta.

2.1. Test de rigidez de pedaleo

Se compara, en este apartado los resultados de rigidez de pedaleo. Tal y como se muestra en la Figura 1 (a), se aplica una carga de 1100 N en el pedal que se descompone en los ejes X, Y, Z, según F = [0, -191.01, -1083.29] N. El estudio que se realiza es el debido a la aplicación de la fuerza transversal al plano lateral de la estructura, F_Y. Las condiciones de contorno en desplazamientos que se dan son:

- Puntera (zona de anclaje de la rueda trasera): Desplazamientos impedidos y giros permitidos en todos los ejes.



- Zona inferior del tubo de dirección: Desplazamientos y giros impedidos, excepto el giro según el eje Y.

Se representa, en la Tabla 2 los resultados de desplazamientos obtenidos al analizar la estructura fabricada en las tres configuraciones descritas.

representaua en la rigura 1 (a).							
	Uy (mm)						
Fibra de carbono	-2,746 mm						
Fibra de basalto	-6,152 mm						
Fibra de basalto y carbono	-3,154 mm						

Tabla 2. Desplazamientos según el eje Y provocados al aplicar la carga	l
representada en la Figura 1 (a).	

Por consiguiente, según (1), las rigideces globales de las estructuras debidas a las fuerzas de pedaleo son las que se muestran en la Figura 3.



Figura 3. Rigidez de pedaleo obtenida en caso.

La Figura 3 muestra que la mayor rigidez de pedaleo corresponde al caso de toda la estructura realizada en fibra de carbono, empeorando los resultados en más de un 50% el uso de fibra de basalto. Sin embargo, una configuración mixta, no implica una reducción significativa de los resultados de rigidez.

2.2. Test de rigidez de dirección

Se evalúa en este caso la rigidez a torsión del tubo de dirección, para evaluar la estabilidad en curva a alta velocidad. Tal y como se muestra en la Figura 1 (b), se toman como condiciones de contorno en desplazamientos:

- Punteras: Desplazamientos impedidos y giros permitidos.



- Pivote tubo de dirección: Sólo giro según X permitido.
- Tubo vertical: Empotramiento de la parte superior.

Este ensayo aplica la carga de 500 N mostrada en la Figura 1 (b) según Y, a una distancia de 352,5 mm de la zona inferior del tubo de la dirección, generando un momento según X igual a $M_x = 176,25$ Nm. Se representa en la Tabla 3 el giro según X producido en el tubo de la dirección, debido a la aplicación de esta fuerza, medido en grados.

Tabla 3. Giros según el eje X provocados al aplicar la carga representada en la Figura 1 (b).

	URX (deg)
Fibra de carbono	0,816°
Fibra de basalto	1,828°
Fibra de basalto y carbono	0,764°

Se muestran en la Figura 4 los parámetros globales de rigidez a torsión del tubo de dirección obtenidos al analizar la estructura fabricada en fibra de carbono, fibra de basalto y mediante la configuración híbrida de ambas.



Figura 4. Rigidez a torsión de la estructura obtenida en cada caso.

Interesa en este apartado tener la mayor rigidez torsional posible de la estructura, ya que esto se traducirá en una mayor seguridad y confianza para el ciclista al negociar curvas a alta velocidad. Se observa en la Figura 4 que la mayor rigidez corresponde a la estructura fabricada mediante la configuración mixta descrita.

2.3. Test de flexibilidad vertical

Este ensayo busca evaluar la comodidad de rodadura. El objetivo es tener un mayor grado de flexibilidad vertical, para la mejor absorción de las irregularidades e impactos que puedan darse sobre el ciclista al circular por caminos o carreteras en mal estado. La Figura 1 (c) muestra la fuerza vertical que se aplica, $F_z = -700$ N y se mide el desplazamiento u_z , en el punto de aplicación de la misma. Las condiciones de contorno en desplazamientos que se consideran son:

- Punteras: Se impiden todos los desplazamientos y giros.
- Extremo inferior del tubo de dirección: Se impiden todos los desplazamientos y giros, excepto el desplazamiento según X y el giro según Y.



En todos los casos, el tubo del sillín se mantiene en fibra de basalto. Se recoge en la Tabla 4 el desplazamiento u_z que se genera en el punto de aplicación de la carga.

Tabla 4. Desplazamientos según el eje Z provocados al aplicar la car	ga
representada en la Figura 9.	

	uz (mm)
Fibra de carbono	-1,272 mm
Fibra de basalto	-2,544 mm
Fibra de basalto y carbono	-2,407 mm

La Figura 5 muestra los parámetros globales de flexibilidad vertical obtenidos al analizar los tres tipos de estructuras.



Figura 5. Rigidez vertical de la estructura al aplicar una carga en el tubo del sillín.

Este apartado busca obtener una mayor flexibilidad vertical para la correcta amortiguación de las irregularidades del terreno y que esta reducción de los impactos implique una menor fatiga muscular en el ciclista. El emplear fibra de basalto para la fabricación del tubo horizontal, vertical y tirantes, implica asemejar los resultados de flexibilidad a la estructura completa en fibra de basalto.

3. CONCLUSIONES

Se han realizado análisis para corroborar la viabilidad del uso de fibra de basalto para la fabricación de cuadros de bicicleta. Los ensayos realizados demuestran como una correcta configuración de los tubos de la bicicleta realizados en fibra de basalto y de carbono, permite optimizar tanto los parámetros de rigidez de pedaleo y de dirección, así como aumentar el grado de flexibilidad vertical de la estructura incurriendo en una mayor comodidad de rodadura. Dividiendo la estructura en zona de confort (tubo horizontal, vertical y tirantes) y zona de potencia (tubo de dirección, diagonal y vainas), se obtienen unos resultados que permiten ofrecer una estructura totalmente equilibrada, conjugando alta rigidez para una óptima transmisión de las fuerzas de pedaleo y dirección, y, por otro lado, una alta flexibilidad vertical, que implica una mayor comodidad de uso.

REFERENCIAS

1. UNE-EN 14781. Bicicletas de carreras. Requisitos de seguridad y métodos de ensayo.


Comportamiento del hormigón armado revestido con polímeros reforzados de fibra de vidrio (PRFV) bajo solicitaciones de tracción pura en servicio

M. Paredes G., M.F. Herrador, J.E. López, I.V. Raña Departamento de Tecnoloxía da Contrucción, Universidade da Coruña, España. <u>manuel.paredes@udc.es</u>

RESUMEN

En el presente documento se analiza el comportamiento del hormigón armado reforzado exteriormente con PRFV ante solicitaciones de tracción pura desde un punto de vista de su aptitud al servicio (fisuración e impermeabilización). Se realizan ensayos de tracción sobre piezas de hormigón armado reforzado exteriormente con PRFV en dos fases: (1) se ensayan piezas tanto con refuerzo exterior como sin él, hasta su fisuración; (2) se ensayan piezas ya fisuradas y posteriormente reforzadas. Se realiza un modelo en elementos finitos y se compara con los resultados obtenidos experimentalmente.

PALABRAS CLAVE: Tracción directa, refuerzo, GFRP, fisuración, hormigón armado.

1. INTRODUCCIÓN

En el trabajo desarrollado se analiza la aplicabilidad del revestimiento exterior de Polímeros Reforzados de Fibra de Vidrio (PRFV) en la construcción, reparación y refuerzo exterior de depósitos cilíndricos de contención de líquidos fabricados en hormigón armado.

La presencia de tracciones en las paredes de hormigón de los depósitos axisimétricos conlleva una intensificación de los fenómenos de fisuración. La base de su diseño estructural consiste en el control de la fisuración hasta valores admisibles desde el punto de vista de la durabilidad y de la estanqueidad de la estructura. La exposición al agua y al aire, así como la presencia de elementos químicos agresivos pueden inducir la corrosión de las armaduras de acero o el ataque al propio hormigón [1].

Los PRFV presentan ciertas características que los hacen adecuados a la hora de emplearlos en estas estructuras. Su exposición a ambientes salinos, alcalinos, ciclos de secado, rayos UV o influencia de temperaturas tropicales, no altera de forma significativa su resistencia [2-4], aunque los ciclos hielo-deshielo sí que pueden influir [5]. Presentan una alta capacidad de elongación, la cual se adecúa como refuerzo desde el punto de vista de la impermeabilización del hormigón fisurado [6]. La presencia de refuerzo exterior de pequeño espesor en piezas de hormigón reduce significativamente la deformación de elementos fisurados, reduciendo así la anchura de las grietas transversales del hormigón [7].



La formación de grietas y su posterior crecimiento tiene gran importancia en el comportamiento del hormigón. El estudio de la evolución de la fisura tras el fallo del hormigón no se puede acometer mediante el empleo de los modelos simplificados de diseño, que suelen basarse en la apertura de fisura característica o la limitación de la tensión en el acero. Los modelos de hormigón basados en la energía necesaria para la apertura de la fisura, parámetro propio del material, utilizando conceptos de fractura frágil [8-13], son eficientes y aplicables directamente al método de elementos finitos. Este método explica no solo el crecimiento de grietas existentes, sino también la formación de nuevas fisuras en el momento en el que se alcanza la tensión de fisuración, y evitan la realización un mallado denso en la zona en la que aparece la grieta, con la consiguiente economía de cálculo.

2. TRABAJOS REALIZADOS

2.1 Descripción de los ensayos y caracterización de materiales

Las piezas a ensayar presentan una forma similar a la sección de una viga doble T, con tramos en los que la disminución de anchura es lineal. La zona central es de menor tamaño con el objetivo de que se produzca en este tramo la fisuración. Para garantizar que la fisura se produce el en centro de la pieza, lugar están localizados los sensores necesarios para recoger la deformación, se colocan dos inductores de fisuras en la zona. Las dimensiones son las que se pueden ver en la Figura 1. Se realiza una campaña de ensayos sobre 12 piezas en diferentes condiciones de armado, revestimiento y fisuración con el fin de aislar los diferentes fenómenos que interactúan en el comportamiento global del elemento. En cuanto a la cuantía de armadura a emplear se considera la situación del diseño con criterio de fisuración, disponiendo la cuantía mínima de armadura según la normativa española [14] (3,02 cm², cuantía geométrica de 0,012), con criterios de colapso, empleando aproximadamente la mitad de la cuantía mínima (1,70 cm²; 0,007), o carente de ella. Para los 3 casos anteriores se ensayan una pareja de piezas con refuerzo exterior de PRFV y otra pareja sin él. Una vez fisuradas estas últimas se procede a su revestimiento y posterior ensayo, con el fin de analizar su uso a la hora de reparar posibles estructuras dañadas. El ensayo se realiza en control de desplazamiento, imponiendo al actuador un movimiento de 0,2 mm/min.

El refuerzo exterior consiste en una tela unidireccional de fibra de vidrio del mismo ancho de la zona central de la pieza y abarca toda su longitud. Como matriz del polímero se usa Aquapox SR8500 / SD2324, resina epoxi bicomponente autorizada para usos alimentarios, con resistencia a compresión de 42-49 MPa y módulo elástico de 2.300-2.400 MPa. El refuerzo es PV23-09 de Gavazzi, con 907 g/m² de fibra de vidrio en la dirección principal, de resistencia a tracción de 3.500 MPa y módulo elástico de 75.000 MPa. El espesor medio del refuerzo exterior del laminado vidrio/epoxi es de 0,93 mm. Los parámetros mecánicos de los materiales se obtienen mediante ensayos de caracterización. Los valores medios de resistencia y módulo elástico del hormigón son 61,75 MPa y 35.400 MPa respectivamente, mientras que en el PRFV es de 385 MPa y 16.000 MPa respectivamente.





Fig. 1 Dimensiones de la pieza y ubicación de las galgas extensométricas

2.2. Descripción del modelo de elementos finitos

Para la realización del modelo de elementos finitos se empleó el software comercial Abaqus [15]. Las propiedades físicas del hormigón y del refuerzo exterior de PRFV se extraen de los resultados obtenidos de los ensayos realizados en laboratorio. Se emplea en el cálculo un modelo de comportamiento post-fallo del hormigón basado en la absorción de energía por parte del material en la formación y posterior desarrollo de la fractura [8], empleado con éxito por diversos autores en estudios analíticos o numéricos [9-13]. En la Figura 2 se muestra una imagen de la malla de elementos finitos.



Fig. 2. Malla de elementos finitos

3. RESULTADOS

3.1. Resultados de ensayos

3.1.1. Ensayos sobre piezas sin fisurar

Se comprueba que, en las piezas con refuerzo exterior, a mayor cuantía de armadura, aumenta la carga que produce la fisuración de la pieza. Se observa también que la presencia del refuerzo exterior de PRFV produce un incremento de la carga de fisuración (Tabla 1).

En cuanto a la tensión a la que está sometido cada material en el momento de fisurar, se observa que tanto en las piezas con refuerzo exterior de PRFV como en las que carecen de dicho refuerzo, la tensión admitida por el hormigón antes de producirse fisuración es mayor al aumentar la cuantía de armadura (Tabla 2). También se comprueba que, la presencia de refuerzo exterior aumenta la tensión admitida por el hormigón antes de fisuración. No se muestran los resultados para piezas con cuantía de armadura de 3,02 cm², puesto que, por problemas técnicos, no se pudieron registrar las deformaciones.



Tabla 1. Carga de fisuración por tipo de pieza									
	Armadura mínima (3,02 cm ²)	Armadura reducida (1,70 cm ²)	Sin armadura						
Con refuerzo	71,5 KN	67,0 KN	59,0 KN						
Sin refuerzo	50,0 KN	50,0 KN	58,5 KN						

Tabla 2 Tensión ma	edia nor material e	n el instante de f	fisuración nor tir	n de nieza

		Armadura mínima (3,02 cm ²)	Armadura reducida $(1,70 \text{ cm}^2)$	Sin armadura
Con	Hormigón	2,90 MPa	2,81 MPa	2,52 MPa
Coll	Acero	16,37 MPa	15,86 MPa	-
Teruerzo	Fibra	1,31 MPa	1,27 MPa	1,14 MPa
Sin	Hormigón	-	2,64 MPa	1,79 MPa
refuerzo	Acero	-	14,90 MPa	-

3.1.2. Ensayos sobre piezas reforzadas tras fisuración

En estas piezas el hormigón se encuentra fisurado en la zona central, por lo que el esfuerzo es resistido únicamente por la armadura longitudinal y por el refuerzo exterior de PRFV. Debido a la mayor resistencia a tracción de estos materiales en comparación con el hormigón, se alcanzan valores de carga muy superiores a los que generaron la fisuración del hormigón, todo ello sin poner en peligro la integridad de la pieza. A medida que avanza el ensayo, con el aumento de la carga se observa la generación de nuevas fisuras a lo largo de la pieza. En la Figura 3 se muestra un gráfico con los resultados obtenidos.



Fig. 3. Evolución de la fisura central y generación de nuevas fisuras en piezas fisuradas y posteriormente reforzadas

3.2. Resultados del análisis numérico

Se emplea un modelo de comportamiento post-fallo del hormigón basado en la absorción de energía en la generación de la fisura [9]. La resistencia a tracción del hormigón es la obtenida en los ensayos de caracterización y de valor 4,48 MPa. En las piezas que carecen de refuerzo exterior, las galgas extensométricas están colocadas directamente sobre el hormigón, lo que provoca que una vez producida la fisuración de la pieza se rompan; sin embargo, en las piezas que sí presentan refuerzo, las galgas se colocan sobre éste, evitando la rotura de éstas debido a la capacidad de elongación que tiene el refuerzo exterior de PRFV. Por ello, los parámetros del modelo se ajustan a partir de los resultados obtenidos en los ensayos sobre las piezas con armadura mínima



y refuerzo exterior, y posteriormente se comprueba que son válidos para el resto. En la Tabla 3 se muestran los valores de carga de fisuración obtenidos numéricamente.

	I			
		Armadura mínima	Armadura reducida	Sin
		$(3,02 \text{ cm}^2)$	$(1,70 \text{ cm}^2)$	armadura
Con	Valor experimental	71,0 kN	67,0 kN	59,0 kN
con	Valor numérico	71,4 kN	67,2 kN	62,5 kN
Teruerzo	Desviación	0,14%	0,30%	5,60%
Sim	Valor experimental	50,0 kN	50,0 kN	58,5 kN
SIN	Valor numérico	63,6 kN	63,0 kN	59,0 kN
Teruerzo	Desviación	27,10%	26,00%	0,85%

Tabla 3. Comparación entre los valores experiment	tales y los resultados numéricos
---	----------------------------------

Los resultados calculados en los modelos numéricos del resto de las piezas se aproximan significativamente a los obtenidos en los ensayos. Las desviaciones más importantes se producen en las piezas que presentan armadura y carecen de refuerzo exterior, en las que los resultados experimentales presentan valores menores que en las piezas sin armadura. Estos resultados no concuerdan con los conceptos teóricos sobre el hormigón armado, por lo que es necesario un estudio exhaustivo, así como la necesidad de realizar nuevos ensayos.

Los valores de tensión máximos a los que se ven sometidos tanto la armadura longitudinal como el refuerzo exterior de PRFV son de 31,40 MPa y 11,60 MPa respectivamente. Son valores muy inferiores al límite elástico de cada uno de ellos, de 500 MPa en el caso del acero y 385 MPa en el caso del PRFV.

4. CONCLUSIONES

La presencia del refuerzo exterior de PRFV incrementa la tensión máxima que alcanza el hormigón antes de fisuración. Una vez que aparece la fisura, su apertura crece de forma más lenta, dando tiempo a tomar las medidas pertinentes en el caso de considerarse necesario.

El empleo del refuerzo exterior de PRFV no solo favorece la impermeabilidad de las estructuras de hormigón; si se emplea para reparar un depósito de agua de hormigón armado ya fisurado, proporciona continuidad a lo largo de la fisura obteniéndose una sección con mayor capacidad resistente ante solicitaciones de tracción.

Tras la realización del modelo en elementos finitos se observa que las cargas a las que se produjo la fisuración en las piezas concuerdan a las obtenidas con los ensayos experimentales, así como el comportamiento de la pieza. Con ello se da por válido el formato de ensayo y se empleará el modelo en elementos finitos para futuros cambios o evolución de posteriores campañas experimentales.

Por todo ello, se puede concluir que la aplicación de un refuerzo exterior de PRFV mejora el comportamiento del hormigón armado frente a solicitaciones de tracción pura, siendo aconsejable su aplicación a la construcción de depósitos de agua.



5. REFERENCIAS

- 1. CALAVERA, J. (2005). Patología de estructuras de hormigón armado y pretensado. Intemac
- 2. ALMUSALLAM, T.H. (2006). Load-deflection behavior of RC beams strengthened with GFRP sheets subjected to different environmental conditions *en Cement and Concrete Composites*, vol 28, pp. 879-889.
- ALMUSALLAM, T.H. (2006). Durability of GFRP rebars in concrete beams under sustained loads at severe environments *en Journal of Composite Materials*, vol 40, pp. 623-637.
- 4. HULATT, J. (2002). Preliminary investigations on the environmental effects on newheavyweight fabrics for use in civil engineering *en Composites Part B: Engineering*, vol 33, pp. 407- 414.
- 5. SAENZ, N. (2004). Long term durability of strengthened concrete with externally applied FRP composites *en International SAMPE Symposium and Exhibition (Proceedings)*, vol 49, 2004, pp. 2953-2966.
- 6. DELUCCHI, M. (1998). Crack-bridging ability and liquid water permeability of protective coatings for concrete *en Progress in Organic Coatings*, vol 33, pp. 76-82.
- 7. FERRETTI, D., and SAVOIA, M. (2005). Tension-stiffening law for FRPreinforced concrete elements under service loadings. Proc., Int. Symp., Bond Behaviour of FRP in Structures, Hong Kong, pp. 221–227.
- HILLERBORG, A., MODÉER, M., PETERSSON, P.-E. (1976). Analysis of crack formation and crack growth in concrete by means of fracture mechanics and finite elements *en Cement and Concrete Research*, vol 6, pp 773-781.
- 9. Y. XU, H. YUAN (2009). Computational analysis of mixed-mode fatigue crack growth in quasi-brittle materials using extended finite element methods *en Engineering Fracture Mechanics*, vol. 76, pp. 165–181.
- ZHANG, X.-F., XU, S:-L (2008). Study on mechanical behavior of fracture process zone in concrete using energy approach *en Gongcheng Lixue/Engineering Mechanics*, Vol 25, pp 18-23.
- 11. WARDEH, G., GHORBEL, E. (2013). Freezing-thawing cycles effect on the fracture properties of flow able concrete *en Proceedings of the 8th International Conference on Fracture Mechanics of Concrete and Concrete Structures*, pp 1818-1827.
- 12. HÉCTOR CIFUENTES, FIDEL GARCÍA, ORLANDO MAESO, FERNANDO MEDINA (2013) Influence of the properties of polypropylene fibres on the fracture behaviour of low-, normal- and high-strength FRC *en Construction and Building Materials*, vol 45, pp 130-137.
- 13. Hu S.-W., Mi Z-X, Lu J, Fan X.-Q. (2012). A study on energy dissipation of fracture process zone in concrete *en Journal of Hydraulic Engineering*, vol 43, pp 145-152.
- 14. Ministerio de Fomento (2008). Instrucción de Hormigón Estructural. EHE-08.
- 15. ABAQUS (2012). Abaqus 6.12 user's manual. Abaqus, Inc., Providence, Ri.



Estudio de la delaminación por fallo del adhesivo sobre refuerzos exteriores compuestos por polímeros reforzados con fibra de vidrio (PRFV)

A. Cameselle Molares¹, <u>M. F. Herrador</u>², M. Paredes G.², I. V. Raña²

- 1. CCLAB, École Polytechnique Fédérale de Lausanne, Suiza.
- 2. Departamento de Tecnoloxía da Contrucción, Universidade da Coruña, España.

mherrador@udc.es

RESUMEN

El comportamiento adherente con el hormigón es un factor clave en el control del comportamiento de una estructura reforzada con PRF. Se realiza un estudio sobre el comportamiento adherente entre refuerzos de PRFV y hormigón, centrándose en el empleo de resinas que presentan una menor resistencia y adherencia a las habitualmente empleadas. Se someten los dispositivos a ensayos de tracción pura, analizando zonas y modos de delaminación, fuerza de resistencia última adherente, comportamiento tensodeformacional de la fibra e influencia del ancho y longitud de ésta. Se realiza una comparación de los resultados obtenidos con los que predice el modelo de resistencia adherente de referencia, ajustando los coeficientes para adecuar la formulación.

PALABRAS CLAVE: adherencia, hormigón, refuerzo exterior, PRFV, tracción directa.

1. INTRODUCCIÓN

En los últimos años, la necesidad de refuerzo estructural de una infraestructura se ha visto incrementada, ya sea por la aparición de nuevos condicionantes de uso o por su deterioro. Debido al desarrollo de adhesivos epoxi desde finales de los años sesenta [1], la técnica de refuerzo adhiriendo platabandas metálicas se convierte en uno de los métodos más utilizados. Debido a diversos inconvenientes que presenta este método, como son su peso y facilidad a la corrosión, favorece la entrada de laminados de polímeros reforzados con fibras (PRF). Entre sus ventajas frente al acero está una mayor relación resistencia/peso y rigidez/peso, que facilita su colocación y ayuda a reducir costes y plazos de ejecución, así como su mayor estabilidad frente a agentes agresivos.

Son varias las líneas de estudio que se han seguido y que continúan actualmente: análisis de la respuesta física del material compuesto [2-3]; desarrollo de modelos globales [4-8]; estudio de vigas de hormigón reforzadas sometidas a flexión [9] y [1] y diseño y recomendaciones prácticas [10]. Muchos de estos modelos propuestos ([5], [8]) concluyen la validez y fiabilidad del modelo de resistencia adherente desarrollado por Chen et al. [4], constituyendo este, por tanto, la base de nuevos estudios o una fuente de



comparación de resultados. La formulación propuesta en [4] se indica en (1), (2), (3) y (4) donde P_u es la carga última, f'_c es la resistencia a compresión del hormigón, b_c es el ancho colaborante de hormigón, L_e es la longitud efectiva, y $E_{f_t} t_f y b_f$ son el módulo de elasticidad, espesor y ancho de la fibra respectivamente (unidades en N, MPa y mm).

$$P_{u} = 0.427\beta_{f}\beta_{L}\sqrt{f'_{c}}b_{f}L_{e} \qquad (1) \qquad \beta_{f} = \sqrt{\frac{2-b_{f}/b_{c}}{1+b_{f}/b_{c}}} \qquad (2)$$

$$\beta_L \begin{cases} 1 \leftrightarrow L \ge L_e \\ \sin\frac{\pi L}{2L_e} \leftrightarrow L < L_e \end{cases}$$
(3) $L_e = \sqrt{\frac{E_f t_f}{\sqrt{f'c}}}$ (4)

La base de datos empleada en los estudios mencionados consta de resultados muy variados. El ensayo que se propone no coincide en estos términos con ningún otro registro de la base de datos existente, diferenciándose metodológicamente del resto y constituyendo, por tanto, una nueva entrada para dicha base.

En el presente trabajo se estudia la influencia tanto del ancho y longitud de fibra sobre la resistencia última de adherencia como de zunchos perimétricos de PRFV sobre el comportamiento general, así como de establecer la posible validez para los materiales estudiados de la formulación recogida en Chen et al. [4], y, finalmente, el desarrollo de una metodología de ensayo a través de la definición de un dispositivo que permita un ensayo a tracción simple en una máquina universal (INSTROM 8805).

2. PROGRAMA DE ENSAYOS

2.1. Definición de dispositivos de ensayo

Uno de los objetivos es la obtención de una metodología con un ensayo a tracción en máquina universal. Debido a la tipología de ensayo, se establecieron cuáles debían ser características finales del dispositivo (entiéndase de aquí en adelante por "dispositivo", al elemento físico que se somete a ensayo), a fin de que el procedimiento de trabajo, sujeto a los recursos disponibles, resultase viable. Estas fueron:

- I. Verticalidad del dispositivo, condicionado por la dirección de la máquina.
- II. Existencia de dispositivos auxiliares sobre los cuáles aplicar dicha fuerza, ya que colocar la mordaza directamente sobre el hormigón, podría dar lugar a resultados no deseados. Tal y como se indica en las imágenes posteriores, se empleó una barra corrugada de acero embebida en el hormigón.
- III. Necesidad de elementos centradores de dicha barra, a la hora de hormigonar las probetas. Se diseñó una pieza de metacrilato.

Con todo ello, el dispositivo está formado por dos probetas de hormigón cilíndricas, de 15 cm de diámetro por 25 cm de alto, cada una con sendas barras embebidas (Figura 1), son colocadas simétricamente, de tal forma que las barras de acero quedasen ancladas por las mordazas superiores e inferiores de la máquina (Figura 1). Para garantizar el buen comportamiento del dispositivo, se diseñó un elemento de contacto entre ambas probetas, de un material aislante (espuma). En la Figura 1 se puede ver por un lado la configuración de cada dispositivo, y el esquema del dispositivo preparado para ensayar.





Fig. 1 Diseño de probetas y dispositivo de ensayo

2.2. Desarrollo experimental

Se definió una batería de ensavos con diferentes anchos y longitudes de fibra, así como la presencia o no de zunchos de atado en los extremos de la fibra. En la Tabla 1 se muestran los diferentes parámetros (unidades están en milímetros). Se disponen 3 bandas de fibra de vidrio (de acuerdo con la batería definida) cada 120°. Asimismo, para aquellas pertenecientes al Tipo V, se colocaron en los extremos de las mismas los zunchos de atado, uno superior y otro inferior.

	Tabla 1. Caracterización de la bateria de ensayos									
	N°	Ancho fibra	Atado	Longitud adherida	L/b	Ltotal				
	Probetas	(b)	1111110	(L)	2,0	E totui				
Tipo I	4	45	NO	135	3	280				
Tipo II	4	45	NO	150	3.33	310				
Tipo III	4	55	NO	150	2.73	310				
Tipo IV	4	55	NO	165	3	340				
Tipo V	4	45	SI	135	3	280				

Con el fin de conocer la deformación de la fibra se colocan sobre esta 5 galgas extensométricas por banda. Se coloca una galga en la zona central del dispositivo, y hacia cada extremo de éste una galga a L/4 y a 5L/8.

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS

Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 2. El valor de la carga de rotura teórica se calcula mediante el modelo de Chen et al. [4]. Es de destacar que en todos se obtuvo una delaminación en la interfaz adhesivo-hormigón del refuerzo.

3.1. Modo de delaminación

En los ensayos se produce una delaminación en la interfaz adhesivo-hormigón. El proceso comienza con una pequeña fractura en el hormigón en el centro del dispositivo con un ángulo de 45° (Figura 2). A medida que aumenta la carga, esta fractura inicia la delaminación, que se propaga hacia los extremos del refuerzo, llegando a delaminar toda la fibra. La fractura se produce en el 20-50% de la longitud adherida [4, 8].

3.2. Análisis de comportamiento carga-desplazamiento

Al inicio el desplazamiento crece casi linealmente y las pendientes son comparables. A continuación los desplazamientos aumentan más rápido, lo que indica que se produjo la



microfractura del hormigón en el origen. Posteriormente las diferencias entre los distintos dispositivos se hacen más evidentes, diferencias que pueden ser atribuibles a la variación de longitudes de adherencia. Para longitudes menores se alcanza la carga de delaminación y tras ella un descenso prácticamente instantáneo (Figura 3). En cambio, para longitudes mayores, se alcanza una situación transitoria que llamaremos "llanura" o "estancamiento", donde la carga se mantiene pivotando entorno al valor de resistencia máximo (Figura 3). En los dispositivos tipo V, se desarrolla también una zona de llanura causada por el anclaje adicional que proporciona los zunchos y no tanto por la longitud adherida.

Tabla 2. Resumen de resultados de ensayos								
	Ancho (mm)	Longitud (mm)	Carga rotura	Carga rotura teórica				
	Aneno (mm)	Longitud (IIIII)	experimental (kN)	(kN)				
Tipo I	45	135	4,80	6,80				
Tipo II	45	150	4,79	6,88				
Tipo III	55	150	6,26	7,91				
Tipo IV	55	165	5,74	7,73				
Tipo V	45	135	5,56	6,62				



Fig. 2 Volumen de hormigón adherido



Fig. 3 Carga-desplazamiento tipo I (izquierda) y tipo III (derecha).

3.3. Análisis de distribución de tensiones y deformaciones en el PRFV

Las tensiones en la fibra fueron obtenidas a partir de las lecturas de las galgas colocadas sobre la fibra, a exceptuando en x=0, deducido de la carga aplicada y de las propiedades geométricas y mecánicas de la fibra, evitando fenómenos ajenos al estudio (Figura 4).

Bajo el 50-80% de carga, los resultados son, por lo general, homogéneos. La tensión es mínima más allá de una pequeña distancia del origen de la banda. La fisuración del hormigón es visible en valores de carga cercanos al que provoca el fallo general. En valores del 95% ya es apreciable la total delaminación de la zona de la primera galga.



En los ensayos Tipo V, la existencia de zunchos genera sucesivas recuperaciones de carga, permitiendo la delaminación de ambas zonas e incluso llegando a delaminar bajo dichos zunchos. Además, la tensión en los puntos de las galgas colocadas a x=0.625L es mayor que en x=0.25L al contrario del resto de las tipologías. Esto resulta fácilmente comprensible si pensamos en los zunchos como en un segundo origen de transmisión de tensiones, que origina un proceso de delaminación en sentido contrario.



Fig. 4 Distribución de tensiones de PRFV del ensayo Tipo II.

3.4. Efecto de la longitud y ancho de la fibra adherida

Se observa que un aumento de la longitud en la fibra para un mismo ancho no produce un incremento de fuerza resistente. Por su parte los anclajes extremos si aportan una mayor resistencia a igualdad de ancho. Asimismo, a partir de la relación entre el ratio ancho de PRFV/ancho de hormigón y la resistencia última, se deduce que para un ancho de fibra mayor se obtiene mayor resistencia, siendo por tanto equiparable el efecto de los zunchos extremos con el del aumento de ancho de la fibra.

En la presente batería de ensayos se plantea con 3 bandas de fibra (ancho de hormigón colaborante constante), se plantea la posibilidad de modificar este parámetro con el fin de determinar la influencia sobre un ensayo de este tipo.

3.5. Comparación con las predicciones del modelo de Chen et al. (2001) [2]

Uno de los objetivos planteados es la comprobación del modelo de Chen et al. [4] para este tipo de ensayo. Uno de los parámetros que puede condicionar su validez es la geometría de los dispositivos, como sucede en Teng et al. [5].

Evaluando los resultados se observa una sobreestimación de la resistencia por parte del modelo de referencia. Una vez realizado el ajuste, el coeficiente α obtenido es α =0.318 en vez del valor teórico 0.427 (1), que recoge todas aquellas posibles diferencias entre ambas situaciones de ensayo.

4. CONCLUSIONES

El objetivo último del trabajo es la obtención de un método experimental para determinar el comportamiento adherente de un refuerzo de fibra de vidrio cuya matriz polimérica es apta para depósitos de agua de consumo humano. Del comportamiento adherente observado durante la campaña experimental y deducido a partir de los grupos de datos procesados, se infieren las siguientes conclusiones:



- Un aumento en la longitud de la fibra y ancho aporta, respectivamente, una mayor ductilidad y resistencia última al proceso de delaminación. Además, la incorporación de zunchos es equiparable a cada una de las dos realidades anteriores.
- Aunque la galga central del dispositivo no aporta datos sobre comportamiento adherente sí es un buen método de control durante la etapa de ensayo.
- Una instrumentación más concentrada en torno a la zona central del dispositivo es necesaria para una lectura más minuciosa de lo que sucede en las primeras etapas del proceso de delaminación. Empleando el concepto de Longitud Efectiva [4] se establece que la colocación de galgas en los primeros 40 mm a partir del origen es suficiente.

Finalmente, al tener el refuerzo una menor resistencia a la habitual, así como una baja adherencia intrínseca, hace que el ajuste del modelo de resistencia de referencia [4] sea el adecuado para este tipo de fallo. Además, la influencia de la curvatura, simetría y ancho de hormigón colaborante quedan absorbidos y contabilizados con dicho ajuste.

5. REFERENCIAS

- 1. OLLER IBARS E. (2005). Peeling failure in beams strengthened by plate bonding. A desing proposal. PhD thesis. Universitat Politècnica de Catalunya.
- GAY D, HOA SV, TSAI SW. Composite Material: Desing and applications. CRC PRESS 2003. ISBN: 1-58716-084-b.
- 3. CHEN JF, PAN WK. (2006). Three dimensional stress distribution in FRP-toconcrete bond test specimens *en Construction and Building Materials*, No. 20, pp. 46-58.
- 4. CHEN JF and TENG JG. (2001). Anchorage strength models for FRP and steel plates bonded to concrete *en ASCE Journal of Structural Engineering*, Vol 127, No. 7, pp. 784-91.
- TENG JG, SMITH ST, YAO J, CHEN JF. (2003). Intermediate crack-induced debonding in RC beams and slabs *en Construction and Building Materials*, No. 17, pp. 447-462.
- 6. LU XZ, TENG JG, YE LP, JIANG JJ. (2005). Bond-slip models for FRP sheets/plates bonded to concrete *en Engineering Structures* 27, pp. 920-937.
- 7. MALEK AM, SAADATMANESH H, EHSANI MR. (1998). Prediction of Failure Load of R/C Beams Strengthened with FRP Plate Due to Stress Concentration at the Plate End. ACI Structural Journal, title no. 95-S14, March-April.
- 8. YAO J, TENG JG, CHEN JF. (2005). Experimental study on FRP-to-concrete bonded joints *en Composites: Part B* 36, pp. 99-113.
- 9. YAO J. (2004). Debonding failures in RC beams and slabs strengthened with FRP plates. PhD thesis. The Hong Kong Polytechnic University.
- EHSANI MR, SAADATMANESH H, TAO S. (1996). Desing recomendations for bond of GFRP rebars to concrete *en Journal of Structural Engineering, ASCE*, 122(3), pp. 247-54.



131

Estudio del polietileno de alta densidad reforzado con fibra de vidrio como material estructural en ingeniería civil

<u>M. F. Herrador</u>¹, M. Paredes G.¹, A. González Meijide², I. V. Raña¹, F. Martínez-Abella¹

- 1. Departamento de Tecnoloxía da Construcción, Universidade da Coruña, España.
- 2. Departamento de Métodos Matemáticos y de Representación, UDC, España.

mherrador@udc.es

RESUMEN

El éxito de la implantación de los polímeros reforzados con fibra a base de matriz termoendurecida en la ingeniería civil y en la edificación ha abierto la puerta a la entrada de los termoplásticos en aquellas aplicaciones en las que son competitivos en precio y a las que se adaptan especialmente bien por sus propiedades, fundamentalmente, su peso reducido y su elevada durabilidad en ambientes en los que el acero es susceptible a fenómenos de corrosión. En el presente estudio se propone el empleo de un PRF con matriz de polietileno de alta densidad y refuerzo de fibra corta de vidrio para su uso como material estructural en elementos sometidos a tracciones a lo largo de su directriz (funiculares de cargas). Se estudian dos configuraciones de refuerzo diferentes: contenidos del 20% de fibras y del 40% de fibras. Para reproducir las diferentes condiciones a las que se sometería el material en una aplicación portuaria real, se realizan ensayos a tracción a una velocidad base de 1.7×10^{-2} s⁻¹, y también a 1/10, 1/100 y 1/1000 de dicha velocidad, y a temperatura ambiente, 40°C y 60°C. También se realizan ensayos de absorción de agua tras inmersión en agua potable y en agua marina sintética, y se caracteriza la posible pérdida de resistencia tras diferentes períodos de inmersión. Se presentan también resultados de ensavos de fluencia (alargamiento bajo carga constante) a temperatura ambiente y 40°C. Como conclusión del estudio, se presenta un resumen de las condiciones tensionales y ambientales bajo las cuales el material propuesto se consideraría apto para su aplicación a una estructura portuaria.

PALABRAS CLAVE: ingeniería civil, durabilidad, HDPE, GFRP.

1. INTRODUCCIÓN. MODELO CONCEPTUAL

Una de las líneas de desarrollo de la ingeniería civil pasa por la aplicación de materiales distintos de los tradicionales a las estructuras. Existen ya numerosas historias de éxito de estructuras seguras y durables desarrolladas con termoendurecidos reforzados con fibra [1,2]. En el caso de las matrices termoplásticas, la menor adaptabilidad de las formas, derivada de la necesidad de procesos industriales más complejos de los que habitualmente se emplean en construcción, su aplicación se ha visto limitada, excepto en algunos casos singulares como la fabricación de tuberías de polietileno de alta densidad. Se habla en este caso de un elemento estructural que trabaja



fundamentalmente a tracciones en la dirección anular.

Se plantea como modelo conceptual la aplicación de un PEAD a un elemento estructural completamente diferente: una estructura portuaria. Se trata de un uso, en principio, especialmente indicado, puesto que estos elementos se ven sometidos a acciones ambientales muy agresivas para los materiales tradicionales, como la corrosión de armaduras o de otros elementos metálicos. Para garantizar aplicabilidad, se busca la sustitución de un elemento estructural tradicional por otro de PEAD reforzado con fibra corta de vidrio. Para este concepto, se selecciona el dique de contención, sustituyendo elementos masivos que funcionan por gravedad o a flexión por uno en el que, de forma optimizada, se transmitan los empujes del terreno en forma de tracciones a pilotes resistentes [3]. La Figura 1 muestra un esquema del modelo conceptual, con láminas compuestas de PEAD reforzado, y pilotes y anclajes de materiales tradicionales. El objetivo del modelo conceptual es dar un orden de magnitud de los esfuerzos, para así poder estudiar su viabilidad en cuanto a dimensiones y proceso de fabricación. En este caso, con una distancia entre pilotes de 7 m y un relleno de tierras de 8 m de altura, la tracción aproximada en el centro de las láminas sería de 280 kN/m, y en la unión entre láminas y pilotes alcanzaría unos 1400 kN/m.



Fig. 1 Vista general y planta del modelo conceptual del dique

El objetivo general de este estudio consiste en la selección de los materiales y la obtención de los parámetros mecánicos que permitan el dimensionamiento de los elementos estructurales de PRF en adecuadas condiciones de seguridad y durabilidad.

2. SELECCIÓN DE MATERIALES Y PLANTEAMIENTO DE ENSAYOS

Los materiales propuestos para este estudio consisten en dos compuestos con matriz de polietileno de alta densidad (denominación del fabricante: PEHD B4020) reforzados con fibra corta de vidrio (denominación del fabricante: Thermofil). El porcentaje de refuerzo en el primero es del 20%, y del 40% en el segundo, ambos suministrados por ABN Pipe Systems bajo las denominaciones propias HDPE/20GF y HDPE/40GF. Las características principales de los materiales según datos del fabricante se recogen en la Tabla 1. El motivo fundamental de la selección del material es su alta estabilidad frente a agentes agresivos como los que caracterizan a las aplicaciones portuarias. Ambos materiales se han utilizado con éxito en instalaciones de tuberías, componentes de tanques de combustibles de automoción y envases para detergentes.



Material	Densidad	Res.	Módulo en	Alarg.	Temp. deflex.
	(g/cm^3)	tracción	tracción	rotura	1.81 MPa
HDPE/20GF	1.10 g/cm^3	40 MPa	-	3%	90°C
HDPE/40GF	1.28 g/cm^3	80 MPa	8500 MPa	3%	115°C

Tabla 1. Datos de partida de los materiales

Existe relativamente poca información en la literatura acerca del comportamiento de este tipo de material en los términos que pueden resultar interesantes en ingeniería civil. La respuesta no lineal de los PEAD sí está caracterizada [4-6], aunque los ensayos en combinación con fibras cortas se centran en parámetros no esenciales para el presente estudio [7-9], mientras que los de fluencia a largo plazo lo hacen en termoendurecidos o refuerzos de fibra larga [10-12]. Se proponen los siguientes ensayos:

- (1) Ensayos mecánicos basados en ISO-527, con las siguientes modificaciones:
 - Temperaturas: a 40°C y 60°C, además de la temperatura ambiente, simulando las condiciones térmicas que se producen realmente en el material colocado en obra en condiciones de insolación.
 - Velocidad: además de la velocidad de deformación normalizada de ensayo (2 mm por minuto en probeta ISO-527 tipo 1B, equivalente a 1.7×10^{-2} s⁻¹, se realizan ensayos a 1/10, 1/100 y 1/1000 de dicha velocidad.
- (2) Ensayos de fluencia: determinación de la deformación a carga constante bajo diferentes condiciones de carga y temperatura sobre probetas ISO 527-1B.
- (3) Ensayos de durabilidad: capacidad de absorción de agua del material según ISO 62, sobre probetas tipo ISO 294 D2 (60 mm x 60 mm x 2 mm), y determinación de las propiedades mecánicas tras inmersión prolongada en agua dulce o agua salada.

3. ENSAYOS DE TRACCIÓN SIMPLE

Los ensayos se han realizado con una máquina electromecánica INSTRON 8513 con capacidad de carga estática de ± 35 kN. La medida de deformaciones se lleva a cabo con un extensómetro INSTRON 2630-112 de 50 mm de base de medida y rango -2.5 mm/+25 mm. La climatización se logra adaptando una cámara de temperatura INSTRON 3119-008. La Tabla 2 muestra los promedios de valores de tensión máxima alcanzados. La Figura 3 muestra curvas tensión deformación tipo para cada uno de los materiales en las combinaciones extremas.

	-	HDPE/20GF	, I	HDPE/40GF			
Vel (s ⁻¹)	21°C	40°C	60°C	21°C	40°C	60°C	
1.7×10 ⁻²	36.94	25.20	18.43	66.57	47.70	33.84	
1.7×10 ⁻³	31.32	21.23	15.38	56.98	40.18	28.09	
1.7×10 ⁻⁴	26.44	18.28	13.46	46.03	33.83	23.71	
1.7×10 ⁻⁵	21.29	15.68	11.57	38.58	28.08	20.24	

Tabla 2. Promedios de tensión máxima (MPa) en ensayos de tracción simple

En el HDPE/20GF, a medida que aumenta la temperatura, las roturas bajo carga rápida se producen a deformaciones mucho más elevadas que bajo carga lenta. El modo de rotura cambia a medida que aumenta la temperatura. A 60°C, la deformación en rotura



excede la capacidad de desplazamiento de las mordazas de la máquina. En el HDPE/40GF, la evolución del comportamiento a medida que aumenta la temperatura y se reduce la velocidad de carga sigue un patrón relativamente estable: reducción de las deformaciones en rotura y de las ramas dúctiles en ambos casos, señal de un modo de rotura en el que prima la pérdida de adherencia entre matriz y fibra frente a la rotura de la propia matriz.



Fig. 3 Curvas tensión-deformación tipo en condiciones extremas

Las deformaciones no lineales se intensifican, a partir de un valor de tensión relativamente reducido, que podría situarse en el entorno del 0.2% o 0.25%, en los órdenes de los materiales ingenieriles tradicionales como el acero o el hormigón.

4. ENSAYOS DE FLUENCIA

Los ensayos de fluencia se realizan con un bastidor fijo que, por medio de pesos, permite aplicar cargas constantes sobre las probetas normalizadas tipo ISO 527–1B. La medición de las deformaciones a largo plazo se lleva a cabo con 6 galgas de 10 mm de longitud por probeta. La configuración final del ensayo resulta ser la siguiente: (1) HDPE/20GF a 21°C y 4.8 MPa; (2) HDPE/20GF a 21°C y 14.2 MPa; (3) HDPE/20GF a 45°C y 14.2 MPa. Durante los ensayos previos, y antes de comenzar con la instrumentación de galgas, se produjo una rotura de probetas cargadas con 18.9 MPa (tensión objetivo inicial del proyecto) tras solo 4 días de ensayo.

La conclusión más evidente de los resultados presentados en la Figura 4 es que el HDPE/20GF no puede trabajar en ningún caso a cargas sostenidas cercanas a 15 MPa, puesto que a 45°C se produce rotura por cansancio en un plazo de 2 a 3 días. Esta conclusión viene refrendada por el comportamiento a 14.2 MPa a temperatura ambiente, donde las deformaciones han acelerado su crecimiento tras superar el umbral de 1.30%, y es previsible que se produzca su rotura en un plazo inferior a la vida útil del modelo que, a efectos de comparativa, se fijará en 25 años $(7.9 \times 10^8 \text{ s}, \text{ o, por simplificar, } 10^9 \text{ s})$. Se pueden considerar admisibles los valores tensionales ensayados para los siguientes materiales, con las deformaciones finales que se indican a continuación:



- HDPE/20GF a 21°C: tensión de 4.8 MPa, con deformación de 0.40%
- HDPE/40GF a 45°C: tensión de 14.2 MPa, con deformación de 0.69%



Fig. 4 Deformaciones en ensayos de fluencia

5. ABSORCIÓN DE AGUA

Puesto que se considera una aplicación portuaria donde parte del material estará constantemente inmerso en agua marina, para tener en cuenta el posible deterioro se realizan medidas de absorción sobre probetas de 60 mm x 60 mm x 2 mm, así como el ensayo mecánico de probetas ISO 527 previamente inmersas. Se han sumergido conjuntos de probetas en agua destilada y agua marina sintética UNE-EN ISO 11130.

A 256 días, la curva de absorción se aproxima a una asíntota horizontal, con valores medios de 0.034% en agua destilada y 0.043% en salada (en el límite de la precisión del procedimiento). Los ensayos de tracción muestran resultados similares en las probetas sumergidas y las de contraste. Los valores de tensión máxima tienen una desviación media de solo $\pm 1.61\%$ en conjunto, por lo que no se detecta influencia de la inmersión.

6 CONCLUSIONES

Con los valores de esfuerzos obtenidos del modelo conceptual y limitación de deformación instantánea al 0.25% en las condiciones más desfavorables ensayadas, los espesores de material a disponer para cada uno de los materiales y zonas serían los siguientes, suponiendo coeficientes de seguridad iguales a la unidad: (1) HDPE/20GF: tensión admisible 3.44 MPa; espesor en centro de lámina 81.4 mm; espesor en anclaje 407.0 mm; (2) HDPE/40GF: tensión admisible: 7.51 MPa; espesor en centro de lámina 37.3 mm; espesor en anclaje 186.4 mm. A la vista de estos resultados, validados por los ensayos de fluencia y durabilidad, la selección de materiales puede suponerse adecuada en primera instancia, pendiente del estudio de viabilidad tecnológica y económica.



AGRADECIMIENTOS

Los trabajos desarrollados en el presente documento han sido financiados por el Centro de Desarrollo Tecnológico Industrial con fondos del Fondo Europeo del Desarrollo Regional, por medio del proyecto "Desarrollo de un sistema constructivo para la contención de terrenos basado en el trabajo de tracción de láminas delgadas soportadas por pilotes", desarrollado por Construcciones López Cao, S. A., TEMHA (Tipologías Estructurales en Madera, Hormigón y Acero, S. L.) y ABN Pipe Systems, S. L. U.

REFERENCIAS

- 1. HELBLING, C. Y KARBHARI, V. M. (2007). Durability of composites in aqueous environments, en *Durability of composites for civil structural applications* (Ed. Karbhari, V. M.) pp. 31-79, Woodhead Publishing, Cambridge, England
- LIAO, K; SCHULTHEISZ, C. R.; HUNSTON, D. L. Y BRINSON, L. C. (1998). Long-term Durability of Fiber-Reinforced Polymer-Matrix Composite Materials for Infrastructure Applications: A Review, *Journal of Advanced Materials*, 30, pp. 3-40
- 3. GARCÍA TARRÍO, E. (2008). Sistema de Contención de Terrenos, patente ES 2 274 661 B1, Oficina Española de Patentes y Marcas.
- ZHANG, C. Y MOORE, I. D. (1997). Nonlinear Mechanical Response of High Density Polyethylene. Part I: Experimental Investigation and Model Evaluation, *Polymer Engineering and Science*, 37,, pp. 404-413
- DROZDOV, A. D. Y CHRISTIANSEN, J. deC. (2006). Constitutive equations for the nonlinear viscoelastic and viscoplastic behavior of thermoplastic elastomers, *International Journal of Engineering Science*, 44, pp. 205-226
- HONG, K. Y STROBL, G. (2008), Characterizing and Modeling the Tensile Deformation of Polyethylene: The Temperature and Crystallinity Dependences, *Polymer Science, Ser. A.*, 50, pp 483-493
- KALAPRASAD, G.; FRANCIS, B.; THOMAS, S.; KUMAR, C. R.; PAVITHRAN, C.; GROENINCKX, G. Y THOMAS, S (2004). Effect of fibre length and chemical modifications on the tensile properties of intimately mixed short sisal/glass hybrid fibre reinforced low density polyethylene composites, *Polymer International*, 53, pp. 1624-1638
- 8. ANDRIYANA, A.; SILVA, L. Y BILLON, N. (2010). Viscoelastic Characterization of Short Fibres Reinforced Thermoplastic in Tension and Shearing, *Applied Mechanics and Materials*, 24-25, pp. 419-423
- ANDRIYANA, A.; BILLON, N. Y SILVA, L. (2010). Mechanical response of a short fiber-reinforced thermoplastic: Experimental investigation and continuum mechanical modeling, *European Journal of Mechanics A/Solids*, 29, pp. 1065-1077.
- SCOTT, D. W.; LAI, J. S. Y ZUREICK, A. H. (1995). Creep Behavior of Fiber-Reinforced Polymeric Composites: A Review of the Technical Literature, *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 14, pp. 588-617
- WEEKS, C. A. Y SUN, C. T. (1998). Modeling Non-Linear Rate-Dependent Behavior in Fiber-Reinforced Composites, *Composites Science and Technology*, 58, pp. 603-611
- FRITSCH, J.; HIERMAIER, S. Y STROBL, G. (2009). Characterizing and modeling the non-linear viscoelastic tensile deformation of a glass fiber reinforced polypropylene, *Commposites Science and Technology*, 69, pp. 2460-2466



Optimización estructural y térmica de una envolvente térmica portante constituida por fibras de madera aglomeradas con cemento

J.F. Álvarez¹, C.H. Álvarez²

1. Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica, Grupo de Investigación Materials Pro, Universidad de Oviedo, España.

2. Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica, Universidad de

Oviedo, España.

RESUMEN

En este trabajo se presentan los resultados derivados de la optimización estructural y funcional de un "composite" constituido por fibras de madera aglomeradas con cemento. Para ello se analizaron tres densidades distintas del material, 300, 400, y 500 Kg/m³. Los ensayos realizados se distribuyeron en mecánicos para las 3 densidades (flexión, compresión) y térmicos para el "composite" de 400 Kg/m³ (conductividad térmica en función de la humedad). Se realizaron para cada densidad 12 ensayos de flexión y 12 de compresión en las 3 direcciones del espacio, resultando un comportamiento anisótropo, con una variabilidad elevada en aquella dirección donde la acción resistente se encuentra más condicionada por el aglomerante. Los mejores resultados estructurales se obtuvieron en su densidad 500 Kg/m3, con valores medios de resistencia a compresión del entorno de 9 Kp/cm² y de rigidez de 90 MPa. La conductividad térmica alcanzada en el entorno del 30% de humedad fue de 0.1 W/mK, lo que supone una reducción de la demanda térmica en fachadas superior al 62% para las zonas climáticas C y superior al 53% en las zonas climáticas D.

PALABRAS CLAVE: flexión, compresión, conductividad térmica.

1. INTRODUCCIÓN

Los "composites" constituidos por fibras de madera aglomeradas con cemento vienen siendo utilizados en la construcción desde hace casi 100 años. Se han utilizado por sus propiedades fonoabsorbentes, resistencia a la humedad y resistencia al fuego. Recientemente vienen empleándose con notable éxito en Suecia formando parte de la envolvente térmica del edificio. Sin embargo nunca se ha utilizado este material como elemento "portante", lo que permitiría desarrollar un cerramiento constructivo modular realizado enteramente en este "composite", sin puentes térmicos y sin elementos estructurales diferentes del propio material, y que sea compatible con los requerimientos energéticos del estándar Passivhaus, y otros sistemas nZEB (*nearly Zero Energy Buildings*). Un ejemplo de ello es la Directiva 2010/31/UE, que introduce el concepto de "Edificios de Consumo Energético Casi Nulo" y establece el 31 de Diciembre de 2018 para su aplicación a todos los nuevos edificios públicos, y el 2020 para el resto de



edificios. En este trabajo se presentan los resultados derivados de la caracterización estructural y funcional de un "composite" constituidos por fibras de madera aglomeradas con cemento. Se analizaron tres densidades distintas de 300, 400, y 500 Kg/m³ de este material. Los ensayos realizados fueron de flexión y compresión, sobre estas tres densidades, y de transmitancia térmica, en diferentes condiciones de humedad, sobre el material de densidad 400 Kg/m³. El promotor de este proyecto fue la empresa GeoRenova, S.L.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Los ensayos de flexión y compresión se realizaron sobre una máquina INSTROM 5582, con célula de carga de 100 KN. Las probetas de flexión eran de sección cuadrada y lado 100 mm con distancia entre apoyos de 250 mm. Las probetas de compresión eran cubos de 150 mm de lado. "Las Figura 1 y 2 muestran la ejecución de dichos ensayos". Para evitar la "incrustación" del cilindro de "carga" sobre el material se situó una chapa entre dicho cilindro y el material. Las dimensiones de esta chapa fueron de 10 cm (ancho de la probeta) x 9 cm. La Figura 3 representa los "muros" de material de donde se extrajeron las probetas. También se señalan las direcciones de ensayo y la disposición de las fibras de madera en las probetas ensayadas.



Fig. 1. Ejecución del ensayo de flexión





Fig. 2. Ejecución del ensayo de compresión



Fig. 3. Direcciones de ensayos y disposición de las fibras de madera.

Si F representa la fuerza aplicada, b el ancho, t el espesor, l la distancia entre apoyos, d el ancho de la chapa situada entre el cilindro de carga y el material (9 cm), y m la pendiente en el rango elástico de la curva F- δ (δ representa la flecha), las ecuaciones (1) y (2) permiten obtener la tensión y el módulo de elasticidad del material durante el ensayo de flexión.



$$\sigma = \frac{3F(l-d)}{2bt^2} \tag{1}$$

$$E = m \frac{(l-d)^3}{4bt^2} \tag{2}$$

Si F representa la fuerza aplicada y S la sección resistente, las fórmulas empleadas para la obtención de las tensiones y módulo de elasticidad en el ensayo de compresión fueron:

$$\sigma = \frac{F}{S} \tag{3}$$

$$E = \frac{\Delta\sigma}{\Delta\varepsilon} \tag{4}$$

Para la obtención de la transmitancia térmica en función de la humedad se empleó una "caja caliente calibrada" de 1 m³ de capacidad, completamente aislada en toda su envolvente térmica, a la que se conectó un generador climático, pudiendo crear un ambiente de ensayo bajo condiciones controladas de temperatura y humedad. Se empleó un marco de 0.40 m de anchura para soportar la muestra objeto de ensayo, que fue colocado y aislado sobre una de las caras de la caja caliente calibrada. Los objetivos de humedad relativa fueron 25%, 45%, y 75%. Los equipos de medición fueron:

- 1. Un registrador de datos "Sensirion EK-H3", el cual permite la aplicación de 20 sensores de temperatura y humedad, y la lectura de humedad relativa y temperatura de forma simultánea.
- Sensores de flujo térmico "Hukseflux HFP01", que permiten la medición de la resistencia térmica y transmitancia térmica según las Normas ISO 9869, ASTM C1046 y ASTM 1155.
- 3. Unidades de lectura "Hukseflux LI-19" con registrador de datos integrado del sensor HFP01, que permiten transmitir los datos de lectura a un PC a través de un interface USB.

3. RESULTADOS

Las tablas 1 a 4 muestran los valores promedios obtenidos en los ensayos de flexión y compresión en cada una de las direcciones de aplicación de la carga, junto a la desviación típica derivada de la secuencia de ensayos". Debe señalarse que no se dispuso de material suficiente para poder realizar los ensayos de flexión en la dirección Y para el material de densidad 500. Los resultados obtenidos para el material de densidad 300 en su dirección Y no son representativos al producirse la disgregación del material durante su ensayo.



1	r ubia 1. Mucsula la tension de rotara obtenida en el ensayo de nexion									
(MPa)	300X	300Y	300Z	400X	400Y	400Z	500X	500Y	500Z	
media	0,101		0,208	0,183	0,016	0,411	0,587		0,984	
D.S.	0,040		0,097	0,045	0,004	0,131	0,097		0,162	

Tabla 1. Muestra la tensión de rotura obtenida en el ensayo de flexión

Tabla 2. Muestra la rigidez obtenida en el ensayo de flexión

(MPa)	300X	300Y	300Z	400X	400Y	400Z	500X	500Y	500Z
media	1,966		6,691	3,663	0,826	14,695	10,142		30,923
D.S.	1,225		3,937	1,733	1,796	6,466	1,812		4,691

Tabla 3. Muestra la tensión de rotura obtenida en el ensayo de compresión

(MPa)	300X	300Y	300Z	400X	400Y	400Z	500X	500Y	500Z
media	0,120	0,211	0,177	0,136	0,326	0,316	0,559	0,877	0,899
D.S.	0,017	0,049	0,031	0,020	0,094	0,074	0,157	0,299	0,083

Tabla 4. Muestra la rigidez obtenida en el ensayo de compresión									
(MPa)	300X	300Y	300Z	400X	400Y	400Z	500X	500Y	500Z
media	3,116	12,109	13,764	4,145	24,101	29,588	21,352	88,000	91,488
D.S.	1,518	4,471	6,336	1,432	17,841	14,487	5,159	11,353	23,008

Las "Figuras 5y 6 muestran la evolución de la tensión de rotura y del módulo de elasticidad en la dirección de trabajo en servicio (eje Z) en función de la densidad del material".



Fig. 5. Resistencia en la dirección de trabajo en servicio en función de la densidad

Módulo de elasticidad





Fig. 6. Rigidez en la dirección de trabajo en servicio en función de la densidad

La "Tabla V muestra los resultados de transmitancia y conductividad térmica obtenidos" en el ensayo de "caja caliente" en función de los valores promedios de humedad relativa". Estos valores fueron obtenidos como los valores medios de humedad relativa entre el interior y el exterior del cerramiento ensayado.

l abla V. Valores termicos obtenidos							
Humedad relativa media	$U(W/m^2K)$	λ (W/mK)					
38.22	0.286	0.108					
53.58	0.306	0.115					
70.58	0.348	0.130					

4. CONCLUSIONES

Los mejores resultados estructurales se obtuvieron con densidad 500 Kg/m³, Alcanzándose una resistencia a compresión de 9 Kp/cm² y de rigidez de 90 MPa. Sin embargo los valores alcanzados en su densidad 400 Kg/m³ lo capacitaría para su uso portante en viviendas de 1 o 2 plantas. A efectos del empleo de este último material como elemento constructivo portante puede considerarse como valor aproximado de transmitancia térmica $0.3 \text{ W/m}^2 \text{K}$, lo que supone una reducción de la demanda térmica exigida en fachadas superior al 60% para las zonas climáticas C y superior al 50% en las zonas climáticas D.

REFERENCIAS

- 1. BOE del 12 de septiembre de 2013 en el que se publica la orden FOM/1635/2013, por la que se actualiza el Documento Básico DB-HE "Ahorro de Energía" del Código Técnico de la Edificación, aprobado por Real Decreto 314/2006, de 17 de marzo.
- 2. UNE-EN ISO 8990:1997. Determinación de las propiedades de transmisión térmica en régimen estacionario. Método de la caja caliente guardada y calibrada.



Viabilidad de fabricación de tubos termoplásticos para motor de helicóptero

A. Lagraña¹, T.García², M.E. Rodríguez³, R.Gava⁴

- 1. Project Leader, ASCAMM Technology Centre, Spain.
- 2. Principal Researcher, Composite Unit, ASCAMM Technology Centre, Spain.
- 3. Unit Manager, Composite Unit, ASCAMM Technology Centre, Spain
- 4. Design Leader, ASCAMM Technology Centre, Spain

a.lagrana@ascamm.es

RESUMEN

Con el objetivo de estudiar la viabilidad de la fabricación de tuberías aeronáuticas en material termoplástico, dos geometrías tridimensionales de tubos han sido estudiadas, con respecto a un documento de requerimientos utilizado actualmente para tubos metálicos en acero inoxidable. Estos tubos conectan la caja de cambios con el depósito de aceite de un motor de helicóptero. El estudio de viabilidad incluyó: la selección de materiales y procesos de fabricación, así como el rediseño de los componentes, mediante análisis de elementos finitos, y la posterior fabricación y comprobación de prototipos de dichos tubos. Los tubos se fabricaron por extrusión y conformado y se consiguieron la mayoría de requerimientos objetivos. Estudios posteriores de adaptación del documento de requerimiento, en algunos parámetros específicos de tubos metálicos, así como también ensayos en bancos de motor serán necesarios para demostrar la sostenibilidad de los materiales termoplásticos a largo plazo, en temas ligados al envejecimiento y la tenacidad de dichos materiales, así como también añadir solución de resistencia al fuego, según ensayo típico. La cualificación del material para obtener los permisibles de diseño es otro de los puntos de continuidad.

PALABRAS CLAVE: ahorro de peso, componentes ligeros, diseño ecológico, materiales y procesos, consumo de energía reducido

1. INTRODUCCION

El reemplazo de acero por materiales ligeros tales como las aleaciones de titanio, aluminio o materiales compuestos en la industria aeronáutica es una práctica común para reducir el peso y por ende el consumo de combustible y las emisiones de las aeronaves en vuelo. En este sentido, en las últimas décadas, se está desarrollando una tendencia creciente en el uso de materiales compuestos termoplásticos, en diversos componentes aeronáuticos, con funciones estructurales. Algunas de las ventajas en comparación con el metal, además de su bajo peso, son su resistencia a la corrosión y a la fatiga y respecto de otros materiales compuestos de matriz termoestable su mayor flexibilidad de fabricación



Hoy en día la industria del automóvil [1,2] ha sustituido partes metálicas bajo la carrocería con piezas en materiales termoplásticos, ejemplos son: tanques de combustible, cárteres de aceite, colectores de admisión o tuberías de combustible, logrando una reducción de peso de hasta 40%, y menores costes de fabricación; mientras que la entrada termoplástico en sector aeronáutico es todavía limitado. Uno de los inconvenientes para esta introducción es la tasa de producción de bajo volumen en comparación con la automoción que aumenta los costes de producción, en relación con el número de piezas fabricadas, debido principalmente a los costes no recurrentes. Por esta razón el proyecto LIGHT-TANK se focalizó en producción mediante tecnologías que fueran de coste efectivo.

Con el fin de estudiar la viabilidad de la sustitución de las tuberías metálicas de suministro de aceite en un motor de helicóptero, por otros con material termoplástico, se realizó una selección de los posibles materiales y procesos de transformación, seguido por el rediseño de las tuberías y de simulación por FEA con Abaqus y la posterior fabricación y prueba de las tuberías.

En este trabajo, se presenta un resumen de los diferentes pasos del desarrollo, junto con los resultados obtenidos. Tensiones hidráulicas estudiadas, situaciones de carga y vibraciones han mostrado el material seleccionado resistente para la aplicación. Los prototipos han sido fabricados con el fin de comprobar su rendimiento.

2. CASO DE ESTUDIO

Tubería de conexión de depósito de aceite con la caja de cambios de motor de helicóptero, con geometría tridimensional según se puede ver en la figura 1



Fig.1 Tubería de conexión de depósito de aceite con la caja de cambios

Principales requerimientos:

- Uso de material termoplástico
- Dimensiones generales: Diameter = 15-20 mm; L= 400-500 mm
- Rango de Presiones de trabajo: 250 kPa a 500 kPa
- Presión mínima y máxima: 170 kPa 2000 kPa
- Presión de prueba: 2.300 kPa
- Rango de Temperature del Aceite: -50°C; +120°C, con temperatura normal de trabajo de 80-110°C
- Cargas mecánicas de diseño:
 - Cargas limites de duración ilimitada



- Cagas límites de aterrizaje de duración limitada
- Cargas últimas
- Alta estabilidad térmica y resistente a aceites, combustible y agentes de limpieza
- Estudio y resideño del sistema de anclaje al depósitos de aceite y a la caje de cambios.

2.1 Selección de material y procesos de fabricación

Las propiedades mecánicas necesarias del material se determinan de forma inicial aproximada, teniendo en cuenta las presiones de funcionamiento de la tubería. En particular se estima la resistencia a la tracción necesaria, de manera tal que permita una selección preliminar del material. Estos valores deberán luego ser confirmados, en la fase de diseño detallado, mediante análisis de elementos finitos.

Para el cálculo se utiliza la ecuación (1) recomendada por ISO para el diseño de tubería termoplástica sujeta a presión interna [1, 2, 3]

$$HDS = \frac{P(De-t)}{2t} \tag{1}$$

donde:

 $\begin{array}{ll} HDS & = \mbox{ Tensión hidrostática de diseño (MPa)} \\ P & = \mbox{ Presión interna (MPa)} \\ D_e & = \mbox{ Diámetro exterior de la tubería (mm)} \\ t & = \mbox{ Espesor del tubo (mm)} \end{array}$

The HDS es el valor máximo de tensión a tracción que puede ser aplicado con la certeza de que la tubería no romperá. Los cálculos basados en la ecuación (1), arrojan los resultados presentados en la Tabla 2, para espesores de 1, 2 y 3 mm, basados en los requerimientos de la Tabla 1.

Tabla 1. Requerimiento de presión para tuberías

PIPE TYPE		PRESSURE (kPa)		ULTIMATE PRESSURE (kPa)		
	Min.	Max.	Operating	Operating	Max.	
Al and A2	170	2000 (cold start)	~250-500	1200	2500	

Tabla 2.	HDS	para	presión	máxima
----------	-----	------	---------	--------

t (mm)	1			2	3		
PIPE TYPE	HDS ultimate. P (MPa)		HDS ulti	mate. P (MPa)	HDS ultimate. P (MPa)		
	at 110°C	Max. (cold start <0°C)	at 110°C	Max. (cold start <0°C)	at 110°C	Max. (cold start <0°C)	
Al	23,75	19,00	11,25	9,00	7,10	5,70	
A2	18,80	15,00	8,75	7,00	5,42	4,40	

Basados en estos cálculos preliminares se selecciona un grado de Poliamida 12 de UBE con las propiedades generales de la Tabla 3.



	esumen de pro	picuaues 1 m	a serece	onaua	
Temperature	Tensile Modulus	Tensile strength	Tensile Elongation		
°C	MPa	MPa	%		
-30	1130	632	10	100	
0	1065	52	12	5	
23	560	> 44	>20	0	
80	215	> 28	>200		
120	130	> 20	>20	00	
Data according	ASTM D638				
Prope	rties	Test Method	Unit	Valu	
point		ISO 11357-3	°C 1		
		ISO 11 83-3	g/cm3	1,0	

Tabla 3 Resumen de propiedades PA12 seleccionada

En lo que respecta a los procesos de fabricación se seleccionaron los siguientes procesos:

- Extrusión de tuberías rectas en PA12
- Proceso de conformado mediante utillaje y temperatura en horno
- Conectores de conexión de tubos, mediante mecanizado de poliamida PA66 con 30% de fibra de vidrio.

2.2. Diseño de tuberías

M

Con el objetivo de confirmar la selección de material para tuberías, se llevaron a cabo numerosos cálculos de elementos finitos, mediante la utilización de las propiedades mecánicas medidas en campaña de ensayo, algunos de cuyos valores están resumidos en Tabla 3. En lo siguiente los resultados presentados de los análisis son referentes a las dimensiones de tuberías de la Tabla 4.

Reference	Dext.	D.int	Thickness	
	mm	mm	mm	
A1	19,00	16,00	1,5	
A2	18,00	15,00	1,5	

Tabla 4 Dimensiones utilizadas para fabricación de prototipos

Para el análisis se consideran las tuberías rígidamente sujetadas mediante las bridas de conexión de los conectores, en los extremos, y una sujeción intermedia mediante soporte al un punto del motor. El modelo, se realiza con elementos S4 de ABAQUS y con elementos de superficie duplicados para representar el aceite dentro de la tubería. Se realiza verificación de dicho modelo mediante rutina de chequeo de ABAQUS.

3. RESULTADOS

3.1. Análisis de presión

Se realizan análisis según las diferentes presiones y temperatura especificadas en el funcionamiento de las tuberías y los resultados arrojan en todos los caso márgenes positivos, para los niveles de tensión reportados en la Tabla 5



	Presión de trabajo máx		Presión máx		Presión máx en frio		Presión última	
Temperatura	110ºC		23ºC		-50ºC		23ºC	
Presión	5	00 kPa	2300 kPa 2300 kP		00 kPa	5660 kPa		
Tubería	Tensión	Tensión	Tensión	Tensión	Tensión	Tensión	Tensión	Tensión
	Tracción	Compresión	Tracción	Compresión	Tracción	Compresión	Tracción	Compresión
	Máx	Máx	Máx	Máx	Máx	Máx	Máx	Máx
	MPa	MPa	MPa	MPa	MPa	MPa	MPa	MPa
A1	2,11	3,50	19,30	0,30	31,60	6,60	28,00	0,00
A2	4,70	1,60	31,40	0,00	49,70	11,80	28,00	0,00

Tabla 5 Niveles de tensión máxima en condiciones de presión y temperatura

Los márgenes obtenidos para la tubería A1, en global tienen un mínimo de 31% para los casos de presión límite y de un 36% para el caso de presión última; en tanto para la tubería A2 el margen global mínimo, en condiciones de presión límite, es de 1% y de 36% para presión última. Un posible cambio de espesor deberá ser analizado para A2.

3.2. Casos de carga límite y última

Aceleraciones con valores de -5 a 10g fueron aplicadas al modelo para cargas límites y últimas, incluyendo el peso del aceite y condiciones de trabajo de 110°C y 500 kPa. Los resultados para la configuración de tubos de la Tabla 4 muestra valores de tensión de máximo 10,6 MPa en compresión y de 9,6 MPa en tracción, para la tubería A1, mientras que para la tubería A2, dichos valores en compresión son de 10 MPa y en tracción de 15 MPa. Los márgenes en tales condiciones son de entre el 1 y el 50%.

3.3. Análisis Modal

Como parte del análisis vs. Requerimientos se realizó extracción de frecuencias naturales y análisis frecuencia para valores RMS de:

- 20 mm/sec RMS for $0 \le N2 \le 33000$ rpm
- 10 mm/sec RMS for N2 \geq 33000 rpm

Siguiendo las condiciones de análisis de la norma DO160, dichos análisis llevaron a una posible revisión del documento de requerimientos redactado para tuberías metálicas. Por lo que la verificación se deja para ser realizada mediante ensayo experimental en una futura ampliación del proyecto.

3.3. Fabricación y ensayos

Una vez confirmada la capacidad global de la poliamida 12 de UBE, para el cumplimiento de las especificaciones, se procedió a la fabricación de los tubos, según los procesos seleccionados y presentados en las Figuras 2 a 5.



Fig.2 Izquierda: Hilera de extrusión, Derecha: Tubos rectos extruidos





Fig.3 Izquierda: Tubo en útil de conformado. Derecha: Tubos conformado final



Fig.4. Conectores fabricados por mecanizado en PA66 con 30% de fibra de vidrio





5. CONCLUSIONES

Se ha ejecutado la fase completa de la viabilidad de fabricación de tuberías aeronáuticas complejas, que ha incluido: Selección de material, rediseño, utilización de procesos de fabricación estándares y consecución de prototipos preindustriales. Los resultados desde el punto de vista de la fabricación son óptimos y pueden rápidamente ser industrializados. El ahorro global de peso está en torno al 70%. Para poder validar mejor la fase de diseño, debe llevarse a cabo una campaña de ensayos más exhaustiva, donde se pueda valorar envejecimiento y vibraciones. La resistencia al fuego debe también ser tratada en futuros proyectos.

AGRADECIMIENTOS

El desarrollo realizado en el proyecto LIGHT-TANK ha recibido fondos del 7^{mo} Programa Marco de la Unión Europea vía la JTI CLEANSKY y bajo acuerdo de subvención: CS-GA-2011-01-296587

REFERENCIAS

- 1. ANDERSON, S. (2009). Under the hood metal to plastic. *Automotive Design & Production*. 121.1, pp. 28-29.
- 2. Vasilash, G. S. (2012). Plastics under the hood. *Automotive Design & Production*. 124.2, pp. 36-37.
- 3. ISO 9080:2003. *Plastic Piping and ducting systems. Determination of the long.term hydrostatic strength of thermoplastics materials in pipe form by extrapolation.*
- 4. ISO 1167:2006. *Thermoplastic pipes, fittings and assemblies for the conveyance of fluids. Determination of the resistance to internal pressure.*
- 5. ISO12162:2009. Thermoplastics materials for pipes and fittings for pressure applications. Classification, designation and design coefficient.



Challenges in the A350XWB wing covers. Monolithic CFRP stiffened skins as lifting surfaces

J.M. Blanco-Sainz¹, J. Sánchez-Gómez¹, J.A. Rodríguez-Sánchez¹, M. Gerdes², A. Arana-Hidalgo¹, P. Nogueroles-Viñes¹

Airbus Operations S.L., Getafe, Spain.
Airbus Operations GmbH, Stade, Germany

SUMMARY

AIRBUS has being investing from more than 30 years on the continued innovation, design and build of integrated monolithic CFRP stiffened panels in their aircrafts. Looking back this history provided the relevant experience, knowledge and courage in order to produce the most innovative and challenging carbon fiber lifting surface ever made in Airbus, the A350 XWB composite wing covers.

A350XWB CFRP Wing Covers became a reality after challenging the state of the art and optimizing the integration on carbon fiber material & processes, non-specific and specific design features, manufacturing and industrialization technologies in order to meet the most demanding requirements with regards to performance, quality and cost of today's aircraft industry. Innovative solutions in the composite material field developed a new family of composite materials with the more relevant material suppliers.

Within this article the A350XWB CRFP Wing Covers structure will be shown in detail together with the key features of this engineering challenge going through the initial requirements, conceptual design, material and manufacturing challenges, new design principles, structural analysis and an overview of the integrated result that is today flying within the A350 XWB.

KEYWORDS: CFRP Structures, Material, Allowable, Methods and Tools, Manufacturing, Wing

1. EVOLUTION OF CFRP AIRCRAFT LIFTING SURFACES IN AIRBUS

AIRBUS introduced CFRP as material of choice for primary structures in the boxes surfaces of their aircrafts back in the eighties beginning with A310 VTP where a 5% of the aircraft structural weight was made in CFRP and has evolved with the materials, design features and manufacturing technologies to the 52 % in the last AIRBUS development, the A350 XWB aircraft where the Wing Boxes, Fuselage, HTP and VTP boxes are built in CFRP.



AIRBUS flew in 1985 the first CFRP skins in the VTP box starting then a progressive introduction of CFRP for lifting surfaces in their new aircraft developments being the latest and most exigent achievement, the wing covers in the A350 XWB.

Let's remember the date of the first flight of the ancestors and of the wing covers:

- 1985 A310-300 VTP Integrated stringers, basic skin, rib ties, spars joints and fuselage lug joints, manufactured all cocured, in only one shot under a modular concept. A320 VTP & HTP 1987 Extension of previous experience with same modular principles. 1991 A340 VTP & HTP Trim Tank. First carbon fiber trim tank of Airbus. The weakness of carbon fiber laminates supporting out of the plane loads was challenged and overcome. 1992 A330 VTP & HTP Extension of the previous experience. A340-600 VTP & HTP Trim Tank 2001 Modular concept replaced by ATL HTP trim tank with first CFRP skins with manholes for maintenance access. Manhole reinforcements integrated and automated tape laid up. 2005 A380 VTP & HTP New size record, a certification success for such a new product, intermediate modulus carbon fiber materials first used and up to 20,000 liters of fuel managed in the horizontal stabilizer trim tank.
- 2009 A400M WING, HTP and VTP First CFRP wing skins and Airbus biggest carbon fiber skins flying up to that date.
- 2013 A350 Wing Covers, HTP and VTP Larger and most loaded CFRP Wing covers up to date. Largest Airbus lifting surfaces ever built.

Figures 1 and 2 illustrate this evolution of the application of CFRP to the skin boxes.



Fig.1 AIRBUS evolution of Aircraft CFRP Lifting Surfaces (HTP & Wing)



Fig.2 AIRBUS A350 CFRP Lifting Surfaces (Wing Covers)



2. COMPONENT DESCRIPTION

The A350 Wing Covers, top and bottom lifting surfaces to the outer wing box are produced from CFRP as a set of stringers co-bonded onto a pre-cured skin.



Fig.4. Specific features in WUC/WLC

3. DEVELOPMENT CHALLENGES IN THE A350XWB WING COVERS

3.1. Materials and processes

The material selected for the wing covers is the HexcelTM IMA-M21E prepreg that was developed by Hexcel Composites jointly with AIRBUS, inside the Airbus Composite Initiative project (ACI).

M21E/IMA is a new generation of the previously used prepreg materials in the aerospace business and improves mechanical, physical and chemical characteristics as well as manufacturing characteristics (reduced material tolerances and increased steering capability) especially relevant for the wing application.

Different grades and evolutions of the material where developed answering to the wing specific manufacturing characteristics as well as the lightning strike protection requirements affected by the material intra and inter ply morphology (Fig.5).



Fig.5. Microstructure



3.2. Methods and Tools (NSDW)

Specific design principles were developed like CFRP rules for thick laminates, 'ply-byply' approach for lay-up design, the rebate design at manholes, different LE and TE attachment concepts and Lightning Strike Protection new solutions.



Fig.6. Design and Specific methods evolution

Within the overall A350 analysis framework, AIRBUS developed a new set of harmonized stress processes embedded in a common platform (ISAMI), compiling existing and updated stress composite know-how and shared internally and externally to the suppliers and RSPs. Two examples of these developments are shown below. A new Non Linear iterative process for composite continuous beam analysis and the stability analysis per rib bay, including in both cases load gradients and different geometries.



Fig.7. Analysis developments for the Wing Covers

At the same time an unprecedented effort was carried out in terms of higher level FEM models both linear and non-linear to capture the out of plane behavior of the covers and specific characteristics of such details s edge of part and large overtures in the cover. Main benefit has been the Full Scale risk mitigation, anticipating and correcting potential issues based on local and detail stress behaviors.



Fig.8. Non-linear extensive approach for sizing (Pylon NLDFEM shown)

3.3. Detailed Design (SDW)

Composite Ply-by-Ply (GRID) approach proved to be the most effective design strategy for complex ply contours features in the Wing Covers as opposed to a zonal design in previous and more simple design (see a detail of ply contour configuration in Fig.9).



Fig.9. Ply configuration of the internal layers in the skin

153

An early 'Manufacturing Capability Document' was considered into the design from the beginning. Nevertheless, the most radical concepts like the Stringers' interleaved blade, leading edge joggle or the manhole rebate (see Fig.10) required a continuous concurrency between design, analysis and manufacturing to produce a viable design.



Fig.10. Design and Analysis specific features

A Data-Drop process allowed the concurrent definition of the component, progressing in parallel with the industrialization. Progressive restriction of the design space required a closer track (design reviews) that guaranteed the risk behind any data freeze decision.

3.4. Manufacturing

Relying on the experience accumulated within AIRBUS in previous programs and the expertise of both Composite Centers in Illescas (Spain) and Stade (Germany), a series of characteristics on the wing covers required further development.

The skin is produced by ATL (high manufacturing rates but less efficient for double curvature surfaces). To recover efficiency ATL path generators and material evolution allowed a steering capability enhancement while fine-tuned laying parameters as roller pressure and temperature during the prototype phases guaranteed the quality of the cured skin.



Fig.11. Inner Mold Line (IML) complexity, laying issues and ATL of skin

The joggled geometry of the cover in the leading edge is produced by the mold while the overtures (manholes) in the WLC are built into the lay-up process with the aid of a secondary tool, removed before trimming the hole to its final shape.

After the skin is cured, a dedicated production cell deals with the stringers where the raw material is cut, the L-Shapes are pre-formed, roving material added and forming of the T-Shaped stiffeners occur. Hot forming to the final shape is done and the stringers are transferred onto the pre-cured skin prepared then for a second autoclave cycle.

Bottom surface of the un-cured 'soft' stringer has to adapt to a gentle but double-curved



surface of the IML of the pre-cured skin. Material compatibility and Manufacturing Process are paramount to guarantee the quality of the bonding surface.



Fig.12. Stringer Production Cell

Specific areas as the root joint require tight tolerances control for which a bespoke packer balances compromise between production rate and close tolerance area.

Ultimately size and weight had to be considered for the movements of the component across the factory (orientation, number and commonality of anchor points and rigidity of the component itself as a free body not stiffened by the rest of the wing structure).



Fig.13. Handling and Transportation of the component

4. CONCLUSIONS

A350XWB Wing Covers represent a milestone in terms of a CFRP aircraft structure size and a complex and high performance component of the wing structure that looking back has been developed on the shoulders of previous challenges that AIRBUS and the rest of the industry took to introduce Composites as primary structure for airplanes. This effort was crowned by the certification and first flight of the aircraft in 2014.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors pay a tribute to the history of all precedent products, research programs and joint developments carried before together with the AIRBUS people, Suppliers and extended enterprise involved in the development, manufacturing and support of the A350 XWB Wing Covers.

REFERENCES

1.- Airbus internal documents


Ensayos de soportes de hormigón de sección cuadrada confinados con CFRP

A. de Diego¹, A. Arteaga¹, D. Cisneros¹, J. P. Gutiérrez¹, J. Fernández²

Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja, CSIC, España.
Universidad Politécnica de Madrid, España

RESUMEN

La mayor parte de las investigaciones sobre hormigón confinado con FRP se han llevado a cabo sobre pilares de sección circular, pero el comportamiento en secciones cuadradas o rectangulares, donde el confinamiento es menos eficaz, es mucho menos conocido. Este trabajo presenta los resultados de un estudio experimental sobre probetas prismáticas de hormigón de sección cuadrada reforzadas con encamisados de fibra de carbono y resina epoxi (CFRP). Se han ensayado a compresión centrada catorce probetas. Los resultados indican que el confinamiento puede mejorar significativamente la resistencia y ductilidad del hormigón en soportes de sección cuadrada con las esquinas redondeadas. Hay dos parámetros clave que determinan el comportamiento: la forma de la sección, consiguiéndose una importante mejora al aumentar el radio de curvatura de las esquinas, y la deformación de rotura del FRP en la camisa, que es bastante inferior a la que se obtiene en ensayos de tracción de cupones de FRP (en torno al 67% para los ensayos realizados).

PALABRAS CLAVE: CFRP, confinamiento, hormigón

1. INTRODUCCIÓN

La aplicación de un encamisado exterior de FRP se ha convertido en un método habitual de refuerzo de soportes de hormigón armado en estructuras existentes como puentes o edificios. Numerosos estudios experimentales han demostrado que el confinamiento con FRP puede incrementar considerablemente la resistencia a compresión del hormigón [1-2]. A medida que el hormigón se comprime, la camisa de FRP está sometida a tensiones de tracción crecientes en la dirección de la fibra, y el fallo se produce habitualmente por la rotura de la misma. Un aspecto muy importante es que los estudios experimentales han mostrado que esta rotura se produce para un valor de deformación última de la fibra (que se denomina deformación última efectiva) mucho menor que la deformación última obtenida en ensayos de tracción normalizados del FRP.

En los últimos años se están proponiendo diferentes modelos teóricos y se han publicado en diversos países guías y recomendaciones con diversas ecuaciones para el cálculo de la resistencia y deformación últimas del hormigón confinado [3-6]. Casi



siempre estas ecuaciones se obtienen del ajuste de resultados experimentales, y se expresa el incremento de resistencia y de deformación en función de la presión de confinamiento aplicada por la camisa.

La mayoría de los estudios experimentales se han llevado a cabo en secciones circulares. En secciones cuadradas o rectangulares es necesario redondear las esquinas antes de aplicar el refuerzo, y aún así el confinamiento es menos efectivo [7-8]. En cuanto al análisis teórico se trata en general de utilizar los modelos desarrollados para probetas cilíndricas introduciendo un coeficiente reductor de la efectividad del confinamiento [4-6, 9].

En este trabajo se presenta un programa de ensayos cuyo objetivo es el estudio de los dos aspectos que se han identificado como claves en el comportamiento del hormigón confinado con FRP: la deformación última efectiva del FRP y la influencia de la forma de la sección del pilar en la eficacia del confinamiento.

2. PROGRAMA EXPERIMENTAL

Se han ensayado 12 probetas prismáticas de hormigón, de sección cuadrada, reforzadas con fibra de carbono y 2 probetas patrón de hormigón sin reforzar

Las variables estudiadas son la cuantía de refuerzo (de una a tres capas de CFRP) y el radio de curvatura con el que se redondean las esquinas antes de aplicar el refuerzo (20 y 40 mm). En el nombre de las probetas el primer dígito indica el número de capas de refuerzo (0, 1, 2 ó 3) seguido del radio de curvatura de las esquinas R_c en mm (20 ó 40) y finalmente una letra (a ó b) para distinguir las 2 probetas que se han ensayado de cada tipo.

2.1 Fabricación y refuerzo de las probetas

Se fabrican 14 probetas prismáticas de sección cuadrada de 150 x 150 mm y 600 mm de longitud. Para determinar la resistencia a compresión del hormigón se ensayan probetas cilíndricas normalizadas obteniéndose una resistencia media a 28 días de 40 MPa.

En los moldes de las probetas prismáticas se incorporan en las esquinas unos berenjenos de madera de forma triangular con el fin de facilitar el redondeo de las esquinas que es necesario realizar antes de reforzarlas. Este redondeo se ejecuta posteriormente mediante una radial.

Transcurridos al menos 28 días después de su fabricación se ejecuta el refuerzo de las probetas. El método de refuerzo empleado es el más habitual (*wrapping*). Después de eliminar el polvo y la suciedad de la superficie de la probeta, se aplica resina epoxi sobre el hormigón, sobre ella se coloca la fibra envolviendo el perímetro del pilar con una longitud de solape de 100 mm y finalmente se aplica otra capa de resina epoxi. En las probetas que se refuerzan con varias capas de fibra se repite el procedimiento. Toda la fibra se orienta en dirección perpendicular al eje del pilar, en lo que se denomina orientación a 0°. Se refuerza toda la longitud de la probeta. Además en los extremos se aplica un zunchado adicional de 100 mm de ancho con dos capas de fibra con el fin de que la rotura se produzca en la zona central. En las probetas control de hormigón sin



reforzar también se han confinado los extremos con dos capas de fibra, en este caso de 150 mm de anchura.

La fibra de carbono utilizada en el refuerzo tiene un espesor neto de fibra de 0.129 mm por capa. Las propiedades suministradas por el fabricante de la fibra en seco y del laminado carbono/epoxi se indican en la Tabla 1.

Material	$\begin{array}{c} M \acute{o} dulo \ el \acute{a} stico \\ E_{f} \ [N/mm^{2}] \end{array}$	Resist. a tracción σ _f [N/mm ²]	Deformación de rotura ε _f [%]
Fibra en seco (valores mínimos)	230000	4000	1.7
Laminado (valores medios) ⁽¹⁾	225000	3500	1.55

Tabla 1. Propiedades del material de refuerzo (FRP) (Sikawrap-230)

⁽¹⁾ Propiedades referidas al espesor de fibra

2.2 Instrumentación y procedimiento de ensayo

Las probetas se ensayan a compresión centrada. Las probetas sin refuerzo se han ensayado en una prensa INSTRON de 1000 kN de capacidad de carga, y las reforzadas en un pórtico mediante un gato hidráulico de 2700 kN de capacidad. El ensayo se controla en desplazamiento hasta que se produce la rotura.



Figura 1. Disposición del ensayo e instrumentación

En todas las probetas se ha medido la deformación axial y transversal en la zona central en las cuatro caras. En las probetas de hormigón sin reforzar se pegan en la sección central 8 bandas extensométricas, una en dirección axial y una en dirección transversal en el centro de cada cara. En las probetas reforzadas la deformación transversal se mide también con 4 bandas extensométricas pegadas sobre la camisa de FRP, y para la deformación axial se utilizan 4 bandas y 4 transductores de desplazamiento sobre una



longitud de medida de 150 mm.

Las lecturas de los transductores y las bandas, así como de la carga aplicada, se graban de manera continua durante el ensayo.

3. RESULTADOS

En la tabla 2 se resumen los resultados de los ensayos. Cada valor de la tabla es el valor medio de las 2 probetas iguales que se han ensayado de cada tipo. Se indica la tensión axial máxima f_{cc} alcanzada en el ensayo, la relación entre ésta y la obtenida en la probeta sin reforzar f_{co} , las deformaciones axial (ϵ_{cc}) y lateral (ϵ_l) últimas y la relación entre ésta y la deformación última obtenida en ensayos de tracción del laminado carbono/epoxi ϵ_f , siendo para el material utilizado ϵ_f =1.55%. Los valores de deformación axial y transversal últimas de cada probeta se han obtenido como valor medio de las lecturas de los cuatro transductores de desplazamiento o de las cuatro bandas situadas en la sección media. Valores positivos de deformación indican compresión y valores negativos tracción.

Nº de capas	R _c [mm]	Tipo de probeta	f _{cc} [MPa]	f _{cc} /f _{co}	ε _{cc} [m/m]	$\epsilon_l \ [m/m]$	$\epsilon_{l}/\epsilon_{f}$
0	-	0	35.5	1	0.0021	-0,0008	-
1	20	1_20	43	1.21	0.0069	-0.0088	0.57
	40	1_40	52	1.46	0.0091	-0,0128	0.82
2	20	2_20	52.3	1.47	0.0139	-0,0078	0.50
	40	2_40	76	2.14	0.0196	-0.0118	0.76
3	20	3_20	78.4	2.21	0.0182	-0.0108	0.70
	40	3_40	93.6	2.64	0.0145	-0.0108	0.70

Tabla 2. Resumen de resultados experimentales

Los resultados muestran que el confinamiento con FRP mejora significativamente la capacidad de carga axial y la ductilidad de todas las probetas. El incremento relativo de resistencia que se consigue con el confinamiento aumenta con la cuantía de refuerzo y también al aumentar el radio de curvatura de las esquinas. En el caso de las probetas ensayadas, la mejora conseguida al aumentar R_c de 20 a 40 mm equivale prácticamente a la que se consigue con una capa más de refuerzo.

Las deformaciones medidas en las fibras en el momento de la rotura (ϵ_l) son muy inferiores a las deformaciones últimas dadas por el fabricante para ensayos a tracción del laminado FRP (ϵ_f). Como valor medio de los doce ensayos se obtiene una relación ϵ_l / ϵ_f =0.67. Este hecho, que se refleja en la mayoría de los estudios experimentales publicados, puede tener relación con el estado triaxial de tensiones en las camisas, con la curvatura de las fibras y también con concentraciones locales de tensiones en las fibras provocados por el hormigón fisurado. El valor de deformación lateral última que se da en la tabla 2 es el valor medio, pero algunas bandas extensométricas en los momentos previos a la rotura miden valores muy superiores debido a concentraciones de tensiones locales.



En la Figura 2 se representan las curvas carga/deformación axial media y carga/deformación lateral media obtenidas en los ensayos. Se muestran los resultados de una probeta de cada tipo. Puede observarse que las curvas tensión axial/deformación axial y tensión axial/deformación transversal de las probetas reforzadas tienen una forma aproximadamente bilineal, con una zona de transición suave. En el primer tramo de la curva el comportamiento es muy similar al que tendría el hormigón sin confinar. En este tramo, con la tensión axial inferior a la resistencia del hormigón sin confinar, la expansión lateral del núcleo de hormigón es muy pequeña y por tanto el efecto del confinamiento es inapreciable. En el segundo tramo de las curvas, con el hormigón fisurado, es cuando el confinamiento de las camisas de FRP afecta significativamente al comportamiento de las probetas. La segunda rama es también ascendente en todos los casos excepto en el de probetas 1_20, en las que la cuantía de refuerzo es pequeña y apenas se consigue incremento de resistencia, aunque sí se aumenta la ductilidad.



Figura 2. Curvas carga-deformación experimentales

En la figura 3 se muestra el fallo típico de las probetas, que se produce de manera repentina por la rotura de la camisa.



Figura 3. Rotura de las probetas



4. CONCLUSIONES

Se ha llevado a cabo un programa experimental sobre probetas prismáticas de hormigón reforzadas con CFRP. Los ensayos realizados muestran que el confinamiento con CFRP puede mejorar notablemente la resistencia y ductilidad de pilares de sección cuadrada con las esquinas redondeadas. Aplicando una cuantía de refuerzo suficiente, el comportamiento tensión-deformación del hormigón confinado tiene una forma característica bilineal, con dos ramas monótonas crecientes. El modo de fallo habitual es la rotura a tracción de las fibras de la camisa, y se produce para valores de deformación muy inferiores a los que se obtienen al ensayar a tracción cupones de FRP (en torno al 67% en las probetas ensayadas).

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo forma parte de los proyectos PIE 201460E049 del CSIC y BIA2013-49103-C2-1-R, financiado por el Ministerio de Economía y Competitividad. Los autores agradecen a SIKA el suministro del material de refuerzo.

REFERENCIAS

- 1. LAM, L., AND TENG, J. G. (2004), Ultimate Condition of FRP-Confined Concrete. *Journal of Composites for Construction*. 8(6), 539-548
- 2. XIAO, Y. AND WU, H., (2003), Compressive Behavior of Concrete Confined by Various Types of FRP Composite Jackets, *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 22(13), 1187-1201.
- 3. LAM, L. AND TENG, J. G. (2003), Design-oriented Stress-Strain Model for FRPconfined Concrete, *Construction and Building Materials*, 17, 471-486.
- 4. Fib bulletin 14, *Externally bonded FRP reinforcement for RC structures*. The International Federation for Structural Concrete, Lausanne, Switzerland, (2001).
- 5. CNR-DT200/2004, *Guide for the design and construction of externally bonded FRP* systems for strengthening existing structures, Advisory Committee on Technical Recommendations for Construction, National Research Council, Rome, Italy, (2004).
- 6. ACI 440.2R-08, *Guide for the design and construction of externally bonded FRP* systems for strengthening concrete structures, American Concrete Institute Farmington Hills, Michigan, USA, (2008).
- ROCHETTE, P.; LABOSSIÈRE, P. (2000) Axial Testing of Rectangular Column Models Confined with Composites. J. Compos. Constr. 4[3] 129-136.
- PHAM, T. M.; DOAN, L. V.; HADI, N. S. (2013) Strengthening square reinforced concrete columns by circularisation and FRP confinement. *Constr. Build. Mat.* 49, 490–499.
- LAM, L.; TENG, J.G. (2003) Design-Oriented Stress-Strain Model for FRP-Confined Concrete in Rectangular Columns. J. Reinf. Plast. Compos. 22 [13], 1149-1186.



Challenges in A350XWB fuselage S19 CFRP cut-out beams

I. Pérez Fafián, D. Cerezo Arce E. Martínez Martín, D. Martín Calvo, J.M. Blanco Saiz, M.Pasamontes García

Airbus Operations S.L., Getafe, Spain

ABSTRACT

For the first time in an Airbus aircraft the A350 XWB rear fuselage cut-out beams are being manufactured in CFRP, reducing weight and providing indeed with a cost effective structural solution. The cut out beams, located in the rear fuselage section S19, contribute to redistribute into the fuselage the control loads coming for the HTP. These beams are being manufactured in RTM process which allows to build this component with complex curvature constraints and multiple frame interfaces following the thickness changes for weight optimization and maintaining low recurrent costs.

This paper aims for the RTM cut-out beams to cover the design principles, structural analysis, manufacturing principles and industrialization challenges. Thanks to the high level of people engagement, concurrent engineering and aircraft engineering passion, Airbus has been able to deploy this innovative structure component in cost, performance and quality overcoming the many challenges found in design, quality, production and industrialization.

KEYWORDS: CFRP, RTM, A350XWB. Beams

1. INTRODUCTION

Cut out beams in A350XWB are longitudinal beams around the rear fuselage cut-out ranging from the HTP load introduction frame. These beams are connected to the skin all its long, and locally to the frames as shown in the figure 1. The element is a complex shape, highly integrated and weight optimized structural element.





Figure 1 Lower left cut-out beam for A350XWB-1000

2. MATERIALS AND MANUFACTURING PROCESSES

2.1. Materials Selection

Textiles and infusion materials already qualified and in use in A380 have been further exploited in A350 Section 19. Nevertheless specific cycles have been qualified to guarantee material and component performance while satisfying all processing constraints.

A systematic First Part Qualification approach has been implemented. This approach has led to the benchmarking and full characterization of the internal quality of first production elements, setting the basis for industrial quality standards. This has allowed identifying at early stages specific features that might require detailed analysis or justifications based on Airbus Effect of Defect policy as well as triggering manufacturing improvements during early phases of development.

Last but not least, an apparently insignificant improvement on non-structural materials has seen the light in the Cut-out beams of the A350 -1000 version: the SAERfix. It consists on a room temperature binder that is already shaking up the Manufacturing Process of Textiles worldwide. A full range of improvements in manufacturing process has just been opened for Airbus and our partners thanks to the recent qualification.

2.2. Manufacturing Process

One of the main challenges we had to solve before even thinking to start the manufacturing any part was: how to achieve the demanding tolerances that the new policy of A350 to assemble without using shimming was requiring to elementary parts. For such a long and stiff element any global springbacks or other undesired geometrical deviations have been prevented by a new Manufacturing Process patented under the name of HARTM (High Accuracy RTM) The process is based on the use of a double curing cycle with a partial polymerization of the resin in the 1st one and a 2nd cycle that defines the final geometry out of the injection tooling, More details in European Patent Number EP2674285.

Changes on the tooling system have been key for the success of this new process. Injection hybrid toolings with different materials having significant dissimilar thermal expansion coefficients allow the assembly of multiple subpreforms at room temperature, while achieving the correct geometry at cure temperature. The post curing tooling has



also been designed with the highest requirements so as to correct the shape of the part and achieve perfect geometries taking into account the 2nd curing cycle temperature.

Additional benefits of this technology, to be added to the main ones of saving time in assembly thanks to the increasing level of integration and not needing any shimming are:

• 1st curing cycle, involving the most expensive means and the bottle neck ones, has been significantly reduced in duration, not only thanks to the cycle time reduction itself, but also because the curing temperature is lower, and heating and cooling this kind of huge tooling takes quite long time (fig. 2). This is the key to just need 1 set of tooling for each part.



Figure 2 Time saving graphic in 1st curing cycle

- Hybrid injection tooling concept allows choosing lighter materials for the inner blocks that can be manipulated without needing lifting means much faster, easier, and more precisely positioned.
- This lighter material has also allowed increasing the heating speed of the mould contributing to the avoidance of tooling duplication.

Besides all the benefits explained, the most important one is, clearly, proving that Textiles are a suitable technology for structural high loaded parts that also combines integration capabilities as no other technology can.

3. CONCURRENT DESIGN

The cut-out beam is acting as a main load transfer element for incoming loads from horizontal stabilizer and tail-cone to the fuselage, it is connected through high strength fasteners to 20+ structural elements of dissimilar materials ensuring an optimum load transfer. Additionally, its adaptive surfaces enable a simple integration with double curvature fuselage skin and metallic corner reinforcements. The geometry and stiffness plays a key role to avoid load concentrations through adequate load redistribution.

The design has evolved introducing progressive early design improvements. Significant achievements have been:

- The symmetry manufacturing restrictions have been simplified.
- Smooth the geometry so it is less prone to deviations linked to adaptability of the material to the complex surfaces.



• Integrate local reinforcements in the connection to frames as co-injected elements.

•

The analysis was specially challenging due to the curvature and the punctual load introductions at each frame, that produces local effects. A detailed virtual testing non-linear model (Figure 3) of the complete S19 was generally used for the component analysis, and as well for the cut out beam design. These model contains the complete representation of the CAD (Including fasteners if relevant) with the aim of capturing the very local and non-linear behaviors.



Figure 3 Non-linear DFEM

The local deformation in the frame connections induces openings in the radii that require specific unfolding analysis. Due to very local effect the typical unfolding methods are not applicable and a new method has been developed. This is based on the use of a detailed finite element model which can capture these phenomena with accuracy. Afterwards, the complete analysis process was validated with the Full Scale tests, showing extremely satisfactory accuracy of the sizing. This sizing process is summarized for cut out beam unfolding in Figure 4.



Figure 4 Cut out beam unfolding analysis process



4. INDUSTRIALIZATION PROCESSES

The main driver for industrializing the production of cut-out beams was to deliver parts at the maximum foreseen rate. In the A350 there is an additional challenge, compared to previous programs, that is linked to the ambitious ramp-up i.e: achieve the maximum production rate in the shortest time.

It was key for the industrialization of this process to identify the bottle necks and to confirm them in the early stages of the production. The bottle neck of the beams production line is all the means associated to the injection phase: the press and the injection moulds. The production line was balanced to avoid being forced to duplicate these most expensive means, where the aim was to have them at the maximum saturation level. As basic tool to balance the serial process we assigned multiple operators to certain processes and/or multiple shifts, but always associated to a continuous improvement of those processes within the critical path.

The reason behind the relatively low level of automation in this production line, was the Business Case that compares a manual process to an automated process both in terms of the investment necessary and the recurring cost achievable with each process. Ergonomic, Quality, Health & Safety requirements were taken into account to modify the referred automation level based in the Business Case when appropriate.

Furthermore, for the final definition of the beams Industrial System, we looked for synergies with previously existing means and re-used some of them that were valid for our process even if more simple ones would have been also valid.

The know-how and experience of our people was another important aspect to achieve a successful ramp up, which allowed the application of more ambitious learning curves in A350 than in previous programs. Having experienced staff also eased the choice between specialization or multifunctionality of the staff that was the result of a trade-off between flexibility and ensuring the quality of high skill demanding process.

Looking backwards, we can also identify as strength of Getafe Plant the good concurrence we had between Manufacturing and Engineering that allowed the industrialization of the cut-out beams in a very short time.

5. QUALITY CHALLENGES

Main quality missions are to ensure compliance to airworthiness & quality management system (QMS) by securing customer satisfaction and deploying quality Standards for new developments.

Quality standards are introduced from the cut-out beams process design development to the serial manufactured composite. Risk analysis is performed in order to identify critical items (CTi) and key characteristics (KC). These features are the most determinant for the product quality of cut-out beams, and have been described in the definition dossier. Additionally, for A350 and cut-out beams the Control Plan (CP) has been performed before starting of production. The CP is a document where all



requirements based on CTi and KC from Definition Dossier is compiled to show the tools, the way and inspection processes used in manufacturing to assure these key parameters are controlled.

For serial production in cut-out beams Control Plan is periodically reviewed to optimise inspection activities based on Statistical Process Control (SPC).

Production Process Verification, based on First Article Inspection and Manufacturing System Maturity Assessment, are the two criteria to support validated serial production for cut-out beams.

For A350 and cut-out beams manufacturing process in serial production and To successfully achieve the objectives, it is key to be focused on reducing Cost of Non-Quality from the program launch. Practical Problem Solving (PPS) activities have been implemented from the very beginning in production to help identify root causes and enable the resolution of problems and elimination of errors.

PPS interacting with principles like Quality feedback loops, Key Performance Indicator system, Standardized Work, Qualification and Operational Management, supports an appropriate response to issues and ensure that deviations are addressed in a structured and prioritized manner. For cut-out beams a Quality Performance Tracker board is implemented in manufacturing area to aware of cost of non-quality and preventive/corrective actions.

These are the latest standards in Quality that have been thoroughly applied in A350 RTM production, and specifically in the cut-out beams in order to ensure that the beams have the highest quality level within Airbus.

6. CONCLUSIONS

The concurrent engineering processes described in this paper allowed Airbus to deploy a very innovative structure component overcoming the challenges found in the process. It would not be possible to produce a high innovative Part without the contribution of the different functions: from the material selection, manufacturing processes, design, industrialization and quality.

ACKNOWLEDGEMENT

The authors acknowledge all Airbus & Suppliers people involved in the development and manufacturing of the A350 S19 Cut-out Beams

REFERENCES

1. AIRBUS internal documents.



Posibilidades de nuevos materiales para la industria de automoción. Los composites: un reto

A. Tielas, V. Ventosinos

Área de diseño de producto proceso plásticos de CTAG, Centro Tecnológico de Automoción de Galicia, España.

RESUMEN

En el presente trabajo se muestra una evolución de las tendencias en el sector de automoción en últimos 30 años y su repercusión en los materiales utilizados para los vehículos. Actualmente, una demanda clara del sector es la reducción de emisiones de CO2, debido a diferentes factores legislativos y socio-económicos. Se analiza cómo afecta esta necesidad a distintos aspectos del vehículo, especialmente en el uso de nuevos materiales. El efecto más directo es que a los materiales se les exige mantener o mejorar las prestaciones actuales pero reduciendo la densidad. En la presentación se hace una reflexión sobre las posibles alternativas para conseguir reducciones de peso sustanciales que satisfagan los distintos objetivos que plantea el sector y llegar al fin último deseado de la reducción de emisiones de CO_2 . Una vez analizadas las diferentes alternativas en materiales, se comentará el interés de los materiales compuestos y algunos retos industriales asociados a su uso, como los relacionados con la fabricación y los tiempos de ciclo, o con su ensamblaje en la línea.

PALABRAS CLAVE: Automoción, composites, unión, aligeramiento

1. INTRODUCCIÓN

En los últimos treinta años, la automoción ha sufrido un gran cambio en aspectos medioambientales, estéticos, de confort, de seguridad y mecánicos. Lejos de los coches puramente mecánicos de los 70, las exigencias actuales de vehículos con gran conectividad, pocas emisiones y efectos estéticos innovadores suponen grandes retos (y oportunidades) para los materiales.

Los 80

En los años 80, acabada la primera gran crisis del petróleo, aparecen grandes avances en el campo mecánico pero con una pequeña conciencia medioambiental. Así aparece el turbocompresor, un sistema de sobrealimentación que aumentaba las prestaciones del vehículo sin aumentar el consumo específico del motor. Su auge surge de su utilización en la F1. Este empleo del compresor en los deportes de motor le dio gran popularidad, poniendo muy de moda la palabra "turbo. Por último, Mercedes-Benz introdujo el primer motor turbodiésel que fue montado en el Mercedes 300SD. Es en esta década cuando también se asienta la inyección con la aparición del sistema de inyección con asistencia eléctrica o electrónica. Hasta la época de los 80, en los motores de encendido provocado (MEP), o motores de gasolina, la mezcla aire combustible se realizaba en el



carburador, que dejaría de utilizarse a finales de los 80, restringiéndose a sistemas sencillos de formación de la mezcla en motores pequeños. Los primeros pasos de la inyección electrónica son los sistemas Bosch K-Jetronic, pero el más usado en Europa en los 80 es el sistema Bosch L-Jetronic que era una inyección multipunto con caudalímetro de aire y control por sonda lambda.

Además de la reducción de consumo y emisiones por la sonda lambda, en esta época se producen otros avances en mejoras de emisiones con la utilización generalizada del catalizador de 3 vías, disminuyendo los elementos contaminantes contenidos en los gases de escape de un vehículo mediante la técnica de la catálisis.

<u>Los 90</u>

Estas mejoras mecánicas inducidas en los años 80 dieron lugar, entrada la época de los 90, a coches rápidos siendo recordado el 1990 por el año con más accidentes mortales en las carreteras españolas. De ahí surge la necesidad de mejorar la seguridad de los vehículos. El punto más importante es la creación de la *EuroNCAP*, un programa europeo de evaluación de automóviles nuevos, que valora el nivel de protección que un modelo ofrece a sus ocupantes. En consecuencia, en esta época (80s-90s) empezaron a aparecer nuevos avances tanto de seguridad activa como pasiva, la mayoría de ellos de la mano de Mercedes-Benz. Esta marca alemana saca a la venta en esa época el primer coche con airbags del mercado, un Clase S, que sería el inicio de la introducción de airbags en el automóvil siendo hoy en día de uso obligatorio en automóviles nuevos.

Esta misma Clase S también incluía elementos de seguridad activa, como el ABS (Antilock Braking System) que impide que los neumáticos se bloqueen durante una frenada fuerte y, por tanto, reduce la distancia de frenado. Mercedes-Benz también fue el pionero e introductor del sistema electrónico de control de tracción (TCS) en el mercado, que sirviéndose de los sensores del ABS, evita que se produzcan pérdidas de motricidad por exceso de aceleración.

Otro gran avance en la seguridad del automóvil también vino de la mano de Mercedes con el control de estabilidad (ESP) que surgió de la evolución del control de tracción de los 80. Este sistema actúa frenando individualmente las ruedas en situaciones de riesgo para evitar derrapes, sobrevirajes o subvirajes. El ESP corrige en todo momento la trayectoria del vehículo por lo que es uno de los elementos más importantes para evitar accidentes. Este sistema tiene que equiparse ya de serie en todos los coches nuevos desde el año 2014.

El control de velocidad también data de esta década, más que un elemento de seguridad, es un elemento de confort del conductor. El sistema controla automáticamente la velocidad del automóvil pero sólo funciona en situaciones de tráfico constantes. En situaciones de tráfico variable estos sistemas no son eficaces. Además puede ayudar a reducir el consumo del vehículo.

Por último, esta época de la automoción también está marcada por grandes avances del confort en el vehículo. Aparecieron los primeros GPS en el automóvil. Se empezaron a utilizar en gamas medias-bajas los elevalunas eléctricos y también aparecen en estos años los primeros coches con aire acondicionado [1,2].



Los 2000

En 1997, se aprueba el protocolo de Kioto. Esto será la base de futuras leyes destinadas a reducir las emisiones nocivas para el medio ambiente. Las emisiones de CO_2 debidas a los transportes estaban en constante aumento y además, los fabricantes de motores no introducían mejoras para reducir sus consumos. La media de emisiones específicas de CO_2 en el año 2000 rondaba los 186 g de CO_2/km . Como consecuencia, se crearon legislaciones más duras en este aspecto. El Parlamento Europeo aprueba la norma 1753/2000/CE que regula las emisiones específicas de CO_2 en turismos nuevos. Su primer objetivo se centró en reducir estas emisiones a 120 g/km antes del 2005.

Los motores convencionales de combustión interna alternativos (MCIA) se modificaron para reducir sus consumos y para pasar satisfactoriamente los ciclos de homologación. Varios fabricantes aumentaron la carga en la investigación de nuevos sistemas que ayudaran a reducir los consumos y, en consecuencia, las emisiones. Entre los nuevos sistemas destacan los de distribución variable (Valvetronic de BMW, VTEC de Honda o WT de Toyota), los sistemas de activación y desactivación de cilindros y el sistema Start&Stop. Los sistemas de reducción de partículas y recirculación de gases (EGR) también sufren mejoras.

Además se desarrollan sistemas de propulsión alternativos. En primer lugar se buscan motores que soporten combustibles más ecológicos o mezclas de combustibles convencionales con biocombustibles. Paralelamente, se desarrollan automóviles híbridos. Estos vehículos se caracterizan por combinar un MCIA con un segundo motor eléctrico, por lo que se reduce el consumo y emisiones del vehículo. Además aporta otros beneficios como incrementar la potencia o la posibilidad de recuperar la energía que se disipa en la frenada. Se empieza a investigar el automóvil totalmente eléctrico y el motor de hidrógeno para estudiar su viabilidad e incorporación a medio plazo.

Otro de los problemas de la industria del automóvil es la gran cantidad de materiales derivados del petróleo que se emplean. Esto hace que el precio de dichos materiales varíe en función del precio del petróleo. En los últimos años, se ha ido incrementando constantemente, por lo que los materiales plásticos también se han encarecido. También se busca que los materiales que forman el automóvil sean ecológicos y reciclables. Con el fin de no depender del precio del petróleo y de no dañar al medio ambiente, se empezaron a incorporar materiales ecológicos. Estos nuevos materiales deben mantener los estándares de calidad y minimizar su peso en la medida de lo posible para poder reducir las emisiones de CO₂. Se investiga la reutilización de residuos de otros procesos que procedan de fuentes renovables ya que son más económicos. Los procesos que se empleen en su obtención deben respetar también el medio ambiente.

Estos proyectos fueron apoyados por organismos y grandes empresas internacionales interesados en reducir el número de productos no renovables que se emplean en la industria. De este modo, nacen proyectos como *GreenMotion*, destinados impulsar el uso de materiales de bajo impacto ambiental en el automóvil. El objetivo es sustituir los plásticos por este tipo de materiales ecológicos sin perder calidad.

<u>En los 2010</u>

Una de las leyes más influyentes en cuanto al consumo de vehículos es la ley CAFE¹



(*Corporate Average Fuel Economy*) vigente en los EEUU, Europa y otros. En el caso EEUU, esta normativa establece un límite de emisiones en caso de que los constructores no cumplan esta normativa, se les aplican severas sanciones. En el gráfico 1 se puede ver la evolución de dichos límites en los últimos años.



Gráfico 1: Límites establecidos por la normativa CAFE²

Esta ley hace que los fabricantes empeñen su tiempo en mejorar sus motores pero también lo hagan en modificar los materiales empleados. Se prevé que en un futuro próximo se vendan menos vehículos grandes pero que se incrementen las ventas de vehículos utilitarios por ser más ligeros y ecológicos. Se busca minimizar su tamaño pero manteniendo o aumentando su potencia. Este método recibe el nombre de *"downsizing"*. Los fabricantes de automóviles van mejorando la relación tamaño/peso. Es un trabajo complejo porque hay que seguir manteniendo o incrementando el nivel de seguridad requerido. Sin embargo, cada día es más difícil alcanzar esos objetivos modificando solamente el motor. Los fabricantes se ven obligados a cumplir esos límites para no ser sancionados y buscan nuevas vías de investigación para poder cumplirlos.

Otro método que tiene como objetivo reducir las emisiones de CO_2 , es el **uso de materiales ligeros**. Un motor que tiene que mover un conjunto menos pesado consume menos. En consecuencia, emite menos gases a la atmósfera. Materiales como el aluminio y el magnesio cobra importancia debido a su relativamente baja densidad. Los plásticos reforzados con fibra de vidrio tienen bastantes aplicaciones pero sus usos se centran más en componentes no-estructurales, debido a que ofrecen menos resistencia que los materiales metálicos. Otro ejemplo de composite con diversas aplicaciones es la fibra de carbono. Su uso también mejora la parte estructural del vehículo, no sólo la estética, ya que presenta muy buenas propiedades en pruebas de impacto. Su principal inconveniente es su alto coste pero, hay fabricantes, como BMW, que prefieren invertir en materiales ligeros para ahorrar costes en motores o baterías. La introducción de nuevos materiales implica un desarrollo en los procesos de fabricación y en las herramientas que se emplean. Otra de las líneas de investigación se centra en cómo unir estos materiales. Al tener naturaleza diferente, las técnicas tradicionales de unión pueden no funcionar.



combustión interna, los modelos de coches más grandes y pesados ven muy complicado cumplir las nuevas normativas. La solución pasa por incorporar tecnología híbrida, es decir, introducir un motor eléctrico que apoye al de combustión sin que emita tantos gases. También se está mejorando el coche eléctrico. En la actualidad ya es una realidad pero su baja autonomía le impide competir directamente con otros automóviles. Su uso se está centrando en trayectos cortos. Generalmente son vehículos pequeños destinados a circular por la ciudad. Actualmente se intenta reducir el tamaño y peso de las baterías para poder mejorar su autonomía. El sector del coche eléctrico también está interesado en desarrollar materiales ligeros que le faciliten el trabajo a sus motores.

Actualmente

El mercado no sólo se centra en satisfacer las leyes sobre contaminantes, también trata de incorporar todo tipo de tecnologías en los vehículos. Actualmente los consumidores demandan poder sincronizar las aplicaciones (*apps*) de los *smartphones* con el coche. La manera de conectarse a Internet depende del fabricante. La mayoría apuestan por integrar el *smartphone* en el coche mientras que otros prefieren desarrollar un sistema operativo directamente en el automóvil. Una estandarización facilitaría un mejor desarrollo de estas tecnologías. Otro dispositivo implantado en algunos automóviles, y obligatorio a partir de diciembre de este año es *e-call*, que llama directamente al 112 en caso de accidente grave, por ejemplo, cuando saltan los airbags.

En la actualidad también se está desarrollando el coche de hidrógeno. Toyota presentará este año el Toyota FCV. Entre las ventajas de este sistema destaca que superan fácilmente los 500 km de autonomía y que son capaces de recargar la pila en apenas tres minutos. La gran desventaja de estos vehículos es el coste del hidrógeno y su obtención. La vida estimada de la pila es 100.000-150.000 km y el recambio rondaría los 50.000 \in .

Por último, se están desarrollando varias tecnologías como son los avances de la iluminación LED, la dirección trasera activa, la transmisión de hasta 9 cambios o el *park-assist*.

2. LA REDUCCIÓN DE PESO

La normativa CAFE, de los vectores mostrados como dinamizadores de la innovación en el sector de automoción en los últimos 40 años, es la que mayor importancia ha tenido para la búsqueda de vehículos más ligeros y por lo tanto la utilización de nuevos materiales más ligeros, vamos a analizar la norma para entender porqué. La normativa CAFE Europea plantea que las emisiones de la media de la gama de una marca tiene que ser inferior a

$$CO_2 medio + A \cdot (M - M_0)^2$$
(1)

Donde **CO₂medio** es el valor obtenido de la gráfica 1 para ese año, **A** es una constante 0,0457, **M** es la masa media de toda la gama de vehículos del OEM a analizar y**M**₀ es la media de peso de los vehículos europeos, 1370 kg en el 2011. Esta normativa limita las emisiones de CO₂ en los vehículos además se pide una reducción continua hasta el 2020 como se puede observar en la gráfica 1. Para conseguir esta reducción de emisiones se puede trabajar desde distintos frentes:



- 1. Reducción del volumen exterior del vehículo, manteniendo el volumen interior para los ocupantes, una reducción en la silueta del vehículo tiene una repercusión directa en el peso del coche.
- 2. Mejorar aerodinámica, reducciones de área proyectada unos 5 dm cuadrados tienes un impacto reducciones de 2 gramos de CO₂.
- 3. Optimización del mix de mercado de la marca, como el valor se mide sobre la media de toda la marca cuantos más vehículos pequeños, hídridos o eléctricos con menores emisiones tenga más se puede compensar los de mayores emisiones.
- 4. Optimizar el sistema de propulsión, mejorar la emisión de los motores.
- 5. Minimizar la resistencia a la rodadura.
- 6. Reducir el peso del vehículo, cuanto menos peso tenga el coche se pueden usar motores más pequeños y emite menos.

De los 6 puntos comentados hasta el 2010 sobre los puntos 1 y 6, no es que no se hubiera trabajado sino que se había actuado negativamente pues cada nuevo vehículo era más pesado y más grande que el anterior hasta esta fechas. Con la reducción de peso como una línea básica para mejorar las emisiones el uso de nuevos materiales en las zonas estructurales del vehículo ha cobrado una vital importancia, las familias de nuevos materiales más destacadas son:

- 1. Uso de nuevos aceros, con alto limite elástico y mejorados en su confortabilidad.
- 2. Uso de aluminios como sustitución de aceros.
- 3. Uso de materiales composites, esta última es la alternativa que se estima con mayor posibilidad.

3. CONCLUSIONES

Los nuevos materiales van a posibilitar reducciones de peso de los vehículos pero se utilizaran no solo composites sino también aceros y aluminios, por lo cual en el medio plazo habrá un convivencia de estructuras hibridas. Estas soluciones híbridas plantean los problemas de unión entre materiales distintos y la industrialización en una línea de producción de gran cadencia. Los composites son los materiales más prometedores a nivel de reducción de peso pero plantean una serie de problemas en lo tocante a cadencia de fabricación, coste y reciclabilidad.

AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradeces a sus compañeros del grupo de nuevos materiales de CTAG, los cuales nos apoyan y ayudan a continuar avanzado en el conocimiento.

REFERENCIAS

- 1. CENTER FOR AUTOMOTIVE RESEARCH (2011) Automotive Technology: Greener Products, Changing Skills: Lightweight Materials and forming report.
- 2. EUROPEAN ENVIROMENT AGENT (2012) CO2 emmmissions perfomance of car manufacturers in 2011.



Diseño y construcción de dos puntos de amarre en Puerto del Rosario (Fuerteventura) mediante cajones prefabricados de materiales compuestos

<u>J.D. Garcia-Espinel¹</u>, L.R. Clemente-Ortega², R. Álvarez-García-Lubén³, A. Carrasco-Conejo⁴, J.M. González-Herrero⁵

- 1. Director de Transferencia Tecnológica. Dirección de Innovación. ACCIONA S.A.
- 2. Gerente de Transferencia Tecnológica. Dirección de Innovación. ACCIONA S.A.
 - 3. Director de Innovación de ACCIONA Ingeniería.
 - 4. Ingeniero de Obras Marítimas de ACCIONA Ingeniería.
 - 5. Director de Obras Marítimas de ACCIONA Ingeniería.

RESUMEN

La tecnología de cajones de PRFV ha sido desarrollada por ACCIONA como una solución más sostenible para la ejecución de dos puntos de amarre en el puerto de Puerto del Rosario (Fuerteventura, España) para la Autoridad Portuaria de las Palmas (APLP). La técnica de construcción marca un hito en la ingeniería civil debido a su naturaleza innovadora que reducirá notablemente el tiempo y complejidad de las operaciones de construcción. Se utilizaron resinas epoxi reforzadas con fibra de vidrio con una protección UV de *gel coat* para construir una estructura cilíndrica de 12m de diámetro y 13.3m de altura, rellena con material granular y coronada por una losa de hormigón de 2m de espesor, donde se fijaba el bolardo de amarre. El prediseño del cajón de PRFV fue hecho por PRINCIPIA y el diseño definitivo fue hecho por ACCIONA y CARBURES. Los elementos para los cajones fueron fabricados en la planta de CARBURES ubicada en Jerez (España), transportados por barco a las Islas Canarias, ensamblados en el puerto y la botadura se hizo con una grúa ligera.

Las ventajas de construcción y medioambientales incluyen: Disminución de 75% de emisiones de CO_2 y 90% de reducción en las necesidades de ocupación del puerto. Económicamente, los cajones de PRFV fueron competitivos comparado con la solución de proyecto.

PALABRAS CLAVE: cajón, composite, duque de alba, fibra de vidrio.

1. INTRODUCCIÓN

En un ámbito de expansión de tráfico portuario en Europa donde se prevé un incremento en la demanda portuaria del 50% en los próximos quince años, tienen cabida soluciones singulares que, ocupen el nicho de mercado existente para obras portuarias más sostenibles, tanto de ampliación como de nueva creación, que resuelvan estas obras de manera más simple y respetuosa con el entorno. Es por ello que el uso de nuevos materiales, como son los materiales compuestos se estudiara para la construcción de cajones flotantes en obras portuarias.



En las últimas dos décadas se ha incrementado en España el uso de polímeros reforzados con fibras (PRF) en la construcción de infraestructuras civiles, especialmente en la realización de puentes. La construcción de viaductos utilizando compuestos de fibra de carbono (PRFC) se realiza por primera vez en España en Asturias con 10m de luz en el año 2004 y a continuación en la carretera M-111 (Madrid) a través de dos puentes gemelos con dos vanos de 14 m en el año 2007 (Madrid). También los PRFC se han utilizado para construir pasarelas peatonales como la pasarela de Cuenca con 217 m de largo y 70 m de luz con 25 cm espesor de losa de hormigón soportados sobre cables de fibra de carbono. También los FRP se vienen utilizando para el refuerzo de estructuras dañadas como pilares de puente, o como una alternativa a la armadura de acero en hormigón armado utilizando PRFV.

Hay pocas experiencias en el uso de PRFV en construcciones de ingeniería civil marítima. Las referencias se encuentran sólo para algunas aplicaciones de materiales compuestos para la protección de las orillas del mar y de estructuras contra el impacto de las olas en el ferrocarril Tuapse-Adler en la costa rusa del Mar Negro. Hay algunas experiencias de construcción de pilotes de material compuesto usados en estructuras para amarrar barcos, como la que consiste en 190 pilotes de PRFV, hincados en la Bahía de San Francisco. Otra aplicación son las tablestacas hechas de composite para construir muros de contención en el mar, como en el malecón de Martinez Marina en Canadá o en la protección en la costa de Keyport en Nueva Jersey, USA.

Sin embargo, no existen experiencias conocidas en la utilización de materiales compuestos para la construcción de cajones flotantes en obras marítimas. La oportunidad, de probar la tecnología de cajones en materiales compuestos, ha sido propiciada gracias a la Autoridad Portuaria de Las Palmas que ha realizado la ampliación del muelle de cruceros de Puerto del Rosario (Fuerteventura) ver Figura 1, con el objeto de que puedan acceder buques de mayor eslora, mediante dos puntos de amarre que fueron diseñados mediante los cajones en *composite* que se describen a continuación y que son el foco de análisis de este documento



Fig. 1. Cajones de composite construidos en Puerto del Rosario en servicio

2. DESCRIPCIÓN DE LA SOLUCIÓN

Con el fin de utilizar las excelentes propiedades que posee a tracción el PRFV, los cajones se diseñaron con forma cilíndrica al ser las tensiones circunferenciales los esfuerzos más importantes en el diseño, teniendo unas dimensiones de 13,30 m de altura y un diámetro de 12 m.



Los cajones están formados por una base circular que se muestra en la Figura 2, hecha con PRFV, que lleva ensambladas y unidas mediante adhesivo las diferentes piezas que conforman dicha base circular. En esta base se sitúan rigidizadores que van dispuestos de forma radial a la misma.



Fig. 2 Montaje de base circular y módulos verticales

En vertical se dispone de 12 módulos de 3 m de ancho, con dos pieles separadas 0,5m con el fin de aumentar la inercia de las paredes y evitar el pandeo, que se montan de forma sucesiva como se muestra en la Figura 2, hasta conformar la pared exterior del cajón. Estos módulos verticales van atornillados y unidos con adhesivos entre sí para soportar y transmitir las tensiones en las uniones.

Para soportar las cargas debidas a la defensa y tiro de bolardo, en la parte superior del cilindro de PRFV se diseñó una losa de hormigón armado de 2,00 m de espesor que distribuye las cargas en el cilindro PRFV. La losa se consideró apoyada en las paredes de los cajones de PRFV produciendo una importante carga de compresión en el cilindro PRFV que condiciona notablemente el diseño.

Los elementos que forman el cajón se fabricaron en un taller situado en Cádiz, mediante la técnica de *Resin Infusion*. Estos se transportaron a Puerto del Rosario por barco. Una vez allí, el sistema de montaje se realizó con una grúa ligera. Cuando el cajón está ensamblado solo pera aproximadamente 55t por lo que la botadura se pudo realizar mediante el uso de una grúa.

Tras la botadura, se hormigona una losa en su interior de 50 cm para mejorar su estabilidad en el transporte. Una vez realizada esta operación, el cajón se remolca a su posición definitiva, donde se fondea y posteriormente se rellena con material granular a modo de lastre.

Los trabajos se finalizan con la ejecución de la losa de superestructura sobre el relleno granular y la colocación de un bolardo y la defensa correspondiente. En el caso del Puerto del Rosario, al ser dos puntos de amarre se disponen dos pasarelas peatonales para mantenimiento y operación.

3. ESTUDIO DE LA DURABILIDAD EN AMBIENTE MARINO

A pesar de que los materiales compuestos son conocidos por su durabilidad y su resistencia a la corrosión, éstos materiales no han sido utilizados con profusión en obra marítima ya que se desconoce el comportamiento de los mismos a largo plazo en



ambiente marino. Su comportamiento depende principalmente del tipo de resina que se utilice en el material compuesto ya que la fibra de vidrio es inalterable en este tipo de ambiente *Gellert et al.* [1].

Para determinar cuál es el tipo de resina más adecuado para su uso en obra marítima se analizaron numerosas publicaciones científicas, de las cuales se concluyó que el material más idóneo para su uso en ambiente marino es el material compuesto con base epoxi ya que permite en todos los casos poder realizar un cálculo estructural de los cajones teniendo en cuenta los coeficientes de seguridad adecuados que incluyan la variación de sus propiedades con el paso del tiempo en ambiente marino *Zafar et al.* [2]. Así mismo, se determinó que es preciso proteger estas piezas con un *gel coat* para evitar su degradación debido al efecto del UV *Bharesh et al.* [3].

Tras la realización de este análisis y de una campaña experimental en los laboratorios de la Escuela Técnica Superior de Ingenieros Aeronáuticos de la Universidad Politécnica de Madrid se concluyó que para el uso de materiales compuestos de fibra de vidrio con resina epoxi en ambiente marino era preciso tener en cuenta un coeficiente de reducción de las propiedades mecánicas con el tiempo con un valor de 2 para poder garantizar la funcionalidad de la estructura durante el período de servicio de la estructura, que en nuestro caso era de 50 años *García et al.* [4] [5].

4. CÁLCULO ESTRUCTURAL DEL CAJÓN

El diseño se ha realizado utilizando la normativa vigente en obras marítimas (ROM 2.0-11 Recomendaciones para el proyecto y ejecución en las Obras de Atraque y Amarre) y en el hormigón (EHE-08. Instrucción del hormigón estructural).

La estructura de material compuesto se ha diseñado utilizando un Modelo de Elementos Finitos (FEM) específico para estructuras complejas mediante *Abaqus* (SIMULIA, 2013). El modelo numérico se estableció utilizando para el laminado elementos elásticos y ortotrópicos para simular el material compuesto. El hormigón se simuló como elementos sólidos y el material de relleno se consideró como una carga. El modelo tenía más de 28.000 nodos y se hizo con 25.000 laminados y 3.000 elementos sólidos.

Con el fin de comprobar la integridad de cálculo compuesto, el criterio utilizado fue Tsai-Hill:

$$I_F = \frac{\sigma_{11}}{X^2} + \frac{\sigma_{22}}{Y^2} - \frac{\sigma_{11}}{X^2} + \frac{\sigma_{12}}{S^2} < 1.0$$
(1)

donde:

- $X = X_t \text{ si } \sigma \ge 0 \text{ y } X = X_c \text{ si } \sigma < 0$
- $Y = Y_t \operatorname{si} \sigma \ge 0$ y $Y = Y_c \operatorname{si} \sigma < 0$
- X_t , Y_t son resistencia a la tracción en la dirección X, Y
- X_c, Y_c son resistencia a la compresión en la dirección X, Y
- S es la resistencia al corte

También se comprueban los esfuerzos al corte mediante los criterios de resistencia al cizallamiento interlaminar con un factor de seguridad tensional del valor:



$$MS = \frac{\sqrt{\sigma_{ZX}^2 + \sigma_{YZ}^2}}{\sigma_{ILSS}^u} - 1 \tag{2}$$

donde:

• $\sigma_{ILSS}^u = m$ áxima resistencia al cizallamiento interlaminar.

El núcleo se comprobó utilizando:

$$\tau_{xz} = \frac{Q_X}{c}; \ \tau_{yz} = \frac{Q_y}{c}; MS = \frac{F_{sl}F_{sw}}{\sqrt{F_{sw}^2 \tau_{xz}^2 + F_{sl}^2 \tau_{yz}^2}} - 1$$
(3)

donde:

- τ_{ii} = esfuerzo de cizalla ejes i
- c =ancho del núcleo
- F_{sl} = esfuerzo cortante máximo en que los ejes (*w*: ancho y *l*: longitudinal)

También se verifica el pandeo y los modos de fallo del sándwich, así como casos de inestabilidad locales como arrugas, abolladura o fallo intracelular a pandeo, la compresión o el pandeo local.

El análisis de pandeo es decisivo para el comportamiento estructural de esta estructura, por lo que el cajón de GFRP se estudió en el escenario final y se calculó la carga de amarre necesaria para comenzar el pandeo. El primer modo de pandeo muestra un valor propio de 4,1.

En los resultados de análisis de tensión, todas las estructuras de cajones GFRP presentan un índice de Tsai-Hill muy inferior de 1. Los valores máximos se encuentran en la parte inferior del cajón pero nunca son mayores que 1.

Se analizaron la losa de base de la estructura y refuerzos verticales y en la base, pero todas ellas también tienen niveles bajos de índice de Tsai-Hill. También se analizaron los esfuerzos de corte, pero todos los resultados fueron inferiores a 1,5 MPa y 2,3 MPa en diferentes direcciones. Todos los escenarios mostraron valores MS <1. El pandeo del sándwich compuesto y los modos de fallo de inestabilidad locales también fueron revisados y siempre con valores MS <1.

5. VENTAJAS DE LOS CAJONES FLOTANTES DE COMPOSITE

Las ventajas que tiene la solución de cajones flotantes en materiales compuestos respecto a las tradicionales se pueden agrupar de la siguiente forma:

5.1. Operativas

- Fabricación de elementos prefabricados en factoría fuera de puerto.
- Libera zonas de atraque del puerto al realizar el montaje en la plataforma del muelle.
- Ejecución de forma simultánea de varias obras portuarias a la vez.

5.2 Medioambientales

- Minimiza el uso de materiales granulares extraídos de cantera.
- Se minimiza la reducción de residuos y la emisión de CO₂ a la atmósfera.
- Reduce afección al fondo marino en un 20% al ocupar un espacio menor debido a su sección cilíndrica.



5.3 Constructivas

- El ensamblaje entre las piezas es sencillo y se utilizan uniones adhesivas y atornilladas, utilizándose para el montaje una grúa de pequeño tonelaje.
- La técnica constructiva es versátil y puede ser implementada en cualquier obra ya que las piezas se fabrican en taller y se ensamblan en obra.

6. CONCLUSIONES

La tecnología de construcción de cajones flotantes en materiales compuestos ha sido empleada por primera vez en la realización de dos puntos de amarre para la ampliación de Puerto del Rosario (Fuerteventura) licitado por la Autoridad Portuaria de Las Palmas.

La realización de este desarrollo tecnológico y la ejecución de este demostrador representan un hito en la ingeniería civil ya que es la primera vez que se utilizan materiales compuestos para la realización de cajones flotantes en la construcción de obras marítimas.

AGRADECIMIENTOS

A la Autoridad Portuaria de Las Palmas que ha permitido la aplicación de esta nueva tecnología en la obra la ampliación del muelle de cruceros de Puerto del Rosario (Fuerteventura)

REFERENCIAS

- 1. GELLERT, E.P.; TURLEY, D.M. (1999). Seawater immersion ageing of glassfibre reinforced polymer laminates for marine applications. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 30 (11): 1259-1265, doi: http://dx.doi.org/10.1016/S1359-835X(99)00037-8
- ZAFAR, A.; BERTOCCO, F.; SCHJØDT-THOMSEN, J.; RAUHE, J.C. (2012). Investigation of the long term effects of moisture on carbon fibre and epoxy matrix composites. *Composites Science and Technology*, 72 (6): 656-666, doi: 10.1016/j.compscitech.2012.01.010
- KUMAR B.G.; SINGH, R.P.; NAKAMURA, T. (2002). Degradation of Carbon Fiber-reinforced Epoxy Composites by Ultraviolet Radiation and Condensation. *Journal of Composite Materials*, 36(24): 2713-2733, doi: 10.1177/002199802761675511
- GARCIA-ESPINEL, J.D.; CASTRO-FRESNO, D.; PARBOLE GAYO, P.; BALLESTER-MUÑOZ F. (2015). Effects of sea water environment on glass fiber reinforced plastic materials used for marine civil engineering constructions. *Material and Design*. 66. 46–50. DOI: 10.1016/j.matdes.2014.10.032
- GARCIA-ESPINEL, J.D.; CASTRO-FRESNO, D., ÁLVAREZ GARCÍA-LUBEN R., GONZÁLEZ HERRERO J.M, (2015). Glass fiber-reinforced polymer caissons used for construction of mooring dolphins in Puerto del Rosario harbour (Fuerteventura, Canary Islands). *Coastal Engineering*. Volume 98, Pages 16-25. ISSN 0378-3839.



Procedimientos de optimización para el diseño de componentes de seguridad activa en materiales compuestos

<u>B. Araujo Pérez</u>, E. Cañibano Álvarez, C. Maestro Martín, K. Vázquez Valdez Departamento Materiales Producto Proceso, Fundación CIDAUT, Valladolid, España.

RESUMEN

Las normativas europeas vienen empujando a los constructores de vehículos a cumplir con requerimientos cada vez más exigentes en emisiones. Con un objetivo aprobado de 95g/km para el 2020, y la discusión ya abierta para fijar 68-78 g/km en 2025, es necesario tomar medidas. Los materiales compuestos, y especialmente los que aúnan fibra continua y matrices plásticas están especialmente bien posicionados para este reto.

Ya existen ejemplos de diversos componentes de material compuesto en la industria de la automoción, si bien son pocos los que se orientan a componentes de seguridad. Esta investigación se ha centrado en el diseño de un brazo de suspensión, trabajando sobre un procedimiento de optimización, según el cual son necesarias varias fases para lograr una geometría y un apilamiento finales optimizados. Partiendo de los casos de carga y el empaquetamiento de un vehículo del segmento B, el trabajo se ha centrado en la adecuada combinación de requerimientos mecánicos derivados de estos casos de carga y del espacio de diseño disponible, con requerimientos de fabricación, estudiando cómo combinar diferentes tipos de materiales (biaxiales y unidireccionales), los límites de las orientaciones posibles y la gestión del apilamiento para evitar defectos y distorsiones en el producto final.

Adicionalmente, el diseño de un brazo de suspensión presenta importantes retos en sus zonas de ensamblaje con el resto de los subsistemas, ya que el montaje por interferencia de los elementos de unión que se encargan de la transferencia de cargas no es posible hacerla en materiales compuestos de la misma forma que en materiales metálicos. Esto hace necesario verificar los métodos de unión y diseñar nuevas alternativas que tengan en cuenta las características propias de estos materiales. El resultado de este estudio ha sido la definición de varias geometrías de brazo de suspensión y sus respectivos sistemas de unión con el resto de componentes, obteniendo una importante reducción de peso que deberá ser validada experimentalmente en el futuro.

PALABRAS CLAVE: Material compuesto, optimización, brazo de suspensión.

1. ESTUDIO CONCEPTUAL.

Tomando como base la geometría del brazo CORSA 4300 se buscará diseñar un brazo de suspensión que sustituya a este y que aporte valor añadido, en forma de reducción de



peso principalmente. El brazo sobre el que se va optimar tanto geometría como material, está fabricado en acero estructural con dos casquillos estándar, que forman la unión del brazo de suspensión al subchasis y una unión cinemática mediante una rótula a la mangueta. La masa del componente es de 2.140 kg y la de los elementos auxiliares es de 0.775 kg, haciendo un total de 2.915 kg.



Fig. 1. Brazo de suspensión FLCA CORSA 4300.

El objetivo inicial que se persigue es que el nuevo brazo tenga un peso un 30% inferior cumpliendo las condiciones de servicio al menos de igual forma que el brazo al que sustituye.

1.1 Casos de carga y condiciones de frontera.

A partir del pliego de cargas suministrado por el cliente, se seleccionaron las maniobras más severas de todas las contempladas. Estas fueron las siguientes: aceleración en curva a 1.0 g, carga vertical equivalente a 3.5 veces la carga standard, frenada a 1.1g en el sentido de la marcha y frenada en sentido inverso a 1.1g. Las fuerzas y momentos aplicados en los tres puntos cinemáticos (rótula de suspensión, bushing trasero y bushing delantero) son mostrados en la Tabla 1, 2 y 3, respectivamente.

		Fuerz		Momento (Nmm)				
	Fx	Fy	Fz	F	Mx	My	Mz	М
Curva 1.0g.	-395	2006	-417	2087	0	0	0	0
3.5 x Carga Std.	-1187	4302	1000	4573	0	0	0	0
Frenado directo	8846	1663	470	9014	0	0	0	0
Frenado inverso	-4268	960	-327	4387	0	0	0	0

Tabla 1: Fuerzas en la rótula de suspensión.

	Fuerza (N)			Momento (Nmm)					
	Fx	Fy	Fz	F	Mx	My	Mz	М	
Curva 1.0g.	-577	677	85	894	14458	1010	1669	14589	
3.5 x Carga.Std	-487	1315	276	1429	20602	1329	1942	20736	
Frenado directo	7902	-10945	-909	13530	11646	1408	-2039	11907	
Frenado inverso	-2897	4894	-1330	5841	3470	12191	1325	12744	

Tabla 2: Fuerzas en bushing trasero



	Fuerza (N)				Momento (Nmm)			
	Fx	Fy	Fz	F	Mx	My	Mz	М
Curva 1.0g.	113	-7193	-1000	7263	14360	1682	5023	15306
3.5 x Carga Std	-688	2982	712	3142	20568	-3071	8539	22481
Frenado directo	864	12269	1280	12366	11639	7815	-15154	20644
Frenado inverso	-1245	-3959	749	4217	-18256	17112	23840	34561

Tabla 3: Fuerzas en bushing delantero

El material sobre el que se va a trabajar es un polímero reforzado con fibra continua de carbono, con las propiedades mecánicas que se muestran en la Tabla 4.

Propiedades	Valor	Unidad
E11	143 960	N/mm ²
E22 = E33	5 955	N/mm ²
G12 = G13	2 485	N/mm ²
G23	2 235	N/mm ²
V12 = V13	0.26	-
V23	0.33	-
Densidad	1 512	kg/m ³

Tabla 4: Propiedades mecánicas de lámina (HTS/RTM6).

Los materiales compuestos poseen diversas formas de fallo, rotura en matriz (tracción/compresión), rotura en fibra (tracción/compresión), cortante, delaminación, para los cuales existen una serie de admisibles a tener en cuenta en el dimensionado del componente, a continuación en la Tabla 5 se muestra un resumen con las principales características necesarias para el cálculo del comportamiento mecánico.

Tubla of Farancer of para calcular teorias de faito en compacisios							
Siglas	Descripción de parámetros admisibles	Valor (MPa)					
Xt	Esfuerzo de tensión en dirección de la fibra	2300					
Xc	Esfuerzo de compresión en dirección de la fibra	1531					
Yt	Esfuerzo de tensión en dirección transversal	26					
Yc	Esfuerzo de compresión en dirección transversal	199					
S	Esfuerzo cortante	78.4					

Tabla 5: Parámetros para calcular teorías de fallo en compuestos

1.2 Proceso de optimización.

Partiendo de los puntos de unión al resto del conjunto y teniendo en cuenta además las limitaciones que tiene el proceso de fabricación, se ha trabajado con un modelo inicial previo, el cuál ha sido introducido en un optimizador. En este proceso iterativo se ha establecido como variable a minimizar el peso del componente y maximizando la rigidez. Las restricciones del proceso de optimización han sido tanto del punto de vista geométrico como mecánico, en este caso los índices de fallo sobre el compuesto que cada una de las maniobras producen no debían superar la unidad, teniendo en cuenta un coeficiente de seguridad establecido previamente.





Fig. 2. Fases del estudio de optimización.

Como resultado final del proceso de optimización se han obtenido diferentes geometrías que cumplen con el cuaderno de cargas suministrado y que conllevan un ahorro de peso significativo.

No obstante, teniendo en cuenta el proceso de fabricación más robusto y económico se ha optado por la solución indicada en la Figura 3, en la que además se muestra el apilamiento del cuerpo y el refuerzo.



Fig. 3. Desarrollo del apilamiento de la geometría final.

Una vez concluida la fase de diseño y comprobada la factibilidad técnica para la fabricación de dicho componente, el siguiente paso ha sido el diseño de las zonas de unión, de forma que su funcionalidad no se vea comprometida con el nuevo diseño.

2. DISEÑO DE UNIONES.

Hasta ahora las actividades llevadas a cabo han ido encaminadas al desarrollo de una geometría concepto y en la fase final de diseño a la definición del apilamiento para dicha forma. Además de la geometría final y el apilamiento, es necesario considerar otros elementos dentro del diseño del brazo de suspensión como son las uniones. Se consideraron diversas opciones para cada una de las uniones consideradas. Cada una de las mismas llevó un estudio de factibilidad y mecánico relativo a su funcionamiento. En las Figuras 4,5 y 6 se muestran las opciones más significativas sobre las cuales se ha trabajado de manera más específica en etapas posteriores.





Fig. 4. Conceptos generados para la unión delantera, utilizando un casquillo (izquierda) o mediante arrollamiento de capas sobre el bushing (derecha).



Fig. 5. Conceptos generados para la unión trasera



Fig. 6. Concepto generado para la rotula de suspensión.

Una vez finalizado el diseño de las zonas de ensamblaje, debido a las discontinuidades introducidas por dichos elementos se tuvo que modificar zonas locales del cuerpo del brazo de suspensión. Este proceso se llevó a cabo de la misma forma que la optimización inicial, teniendo como objetivo minimizar la masa y manteniendo los índices de fallo por debajo de la unidad. En algunos casos se tuvo que añadir refuerzos locales con la finalidad de mejorar el comportamiento del brazo, con lo que se incurrió en un aumento de peso respecto a las soluciones iniciales. En la Figura 7 se muestran los índices de fallo de cada una de las maniobras críticas consideradas en el estudio.



Fig. 7. Índices de fallo en: Curva 1g, 3.5x Carga Std, frenado directo y frenado inverso.



3. GEOMETRÍAS FINALES.

Una vez acabados los análisis mencionados en los puntos anteriores, se obtuvieron tres diseños con sus respectivos apilamientos y sistemas de unión. En la Figura 8 se muestran las tres soluciones finales y el consiguiente ahorro de peso tomando como referencia el brazo CORSA 4300.



Fig. 8. Soluciones generadas con su correspondiente reducción de peso.

4. CONCLUSIONES.

A lo largo de este estudio se realizaron numerosos análisis de optimización para llegar al diseño de tres brazos de suspensión de peso mínimo y funcionalidad plena que cumplen con los requisitos suministrados por el cliente de manera más eficiente que el brazo de partida al que sustituyen. De la misma forma se ha desarrollado una metodología válida de diseño y optimización que es susceptible de ser aplicada a cualquier componente de automoción fabricado con plástico reforzado con fibra continua.

Como resultado final, se han obtenido tres soluciones geométricas con una reducción de peso entre el 42% y el 65%, estos valores cumplen con el objetivo inicial de reducción de peso del 30%. En la actualidad se está llevando a cabo las diversas tareas de fabricación del componente, desde el diseño y fabricación de molde hasta la propia manufactura del mismo.

REFERENCIAS.

- 1. P. FERABOLI, A. MASINI, A. BONFATTI, Advanced composites for the body and chassis of a production high performance car, *International Journal of Vehicle Design*, 44/3-4, 2007, pp. 1-14.
- 2. "Boeing 787 features composite window frames", *Reinforced plastics, Application News, Vol. 51, Issue 3, March 2007, page 4.*
- 3. BEARDMORE P. Composite structures for automobiles. J Compos Struct 1986;5:163-76.
- 4. LOPEZ RH, LUERSEN MA. Optimization of laminated composites considering different failure criteria. *Compos B Eng 2009;40:731–40*.



Caracterización de materiales compuestos para la rehabilitación de canalizaciones mediante tecnología CIPP (*Cured In Place Pipe*)

<u>M. Fernández</u>¹, N. Robledo², C. Domínguez², J. Moreno³, R. A. García-Muñoz³ A. J. Lopez⁴, A. Ureña⁴

1. Tecnologías y Sistemas para Rehabilitación SL

- 2. LATEP, Universidad Rey Juan Carlos
- 3. Grupo de Ingeniería Química y Ambiental. Universidad Rey Juan Carlos

4. Grupo de Ciencia e Ingeniería de Materiales. Universidad Rey Juan Carlos <u>mario.fernandez@spr-tec.es</u>

RESUMEN

Las tecnologías de rehabilitación de canalizaciones sin apertura de zanja representan un método fiable, sencillo y socialmente sostenible para reparar cualquier tubería. Por ello podemos afirmar que están en auge en todo el mundo. Países como Francia, Alemania o Estados Unidos tienen normativas desarrolladas y normas para la ejecución de este tipo de obras. Sin embargo no sucede lo mismo en España Por otro lado la caracterización de los materiales empleados, sus propiedades mecánicas, su composición química, etc.; no son publicadas y las que lo están, son en general ambiguas y poco claras. En esta contribución se caracterizan estos materiales, mangas y resinas, analizando los procesos de colocación en obra, para clarificar la situación actual de esta tipología de obras.

PALABRAS CLAVE: rehabilitación de canalizaciones, CIPP, materiales compuestos

1. INTRODUCCIÓN

La tecnología CIPP (*Cured In Place Pipe*) pertenece al grupo de métodos de rehabilitación que permite renovar una conducción deñada sin necesidad de realizar una apertura de zanja [1,2]. El CIPP que puede emplearse en tuberías de 4 a 120 in, emplea una manga tubular que es impregnada por una resina termoestable (poliéster, vinilester, epoxi, poliuretano), que se introduce en el tubo a través de una apertura en la instalación (p.e. *manhole*) y que se cura in situ para formar una tubo interior (CIPP *liner*) dentro de la tubería a reparar. La manga no es más que una sucesión de telas y/o fieltros, en una sola pieza o cosidas, con un revestimiento plástico exterior. Las telas y fieltros típicamente son de fibra de poliéster o fibra de vidrio, y los revestimientos de polietileno, polipropileno, poliuretano, etc. Su estructura es fundamental ya que aportan la mayor parte de la resistencia a tracción y flexión de la manga terminada.

En general, las obras de rehabilitación de canalizaciones constan de tres pasos, uno de preparación y dos de puesta en obra. La preparación consiste en el mezclado de las resinas, en general, bicomponentes, y la impregnación de la manga. La puesta en obra



consiste en la introducción de la manga en el tubo y su curado posterior. La introducción en el tubo de la manga impregnada se realiza por arrastre con un cabrestante o por reversión. En este último caso existen dos variantes: reversión con columna de agua y reversión con aire a presión. El curado se realiza por aporte de energía térmica (vapor de agua o agua caliente) o mediante radiación UV, lo que da lugar a tres métodos diferentes de instalación:

- 1. Método UV, con introducción por arrastre y curado por UV
- 2. Método vapor, con reversión por aire y curado por vapor
- 3. Método agua, con reversión por columna de agua y curado por agua caliente

Es de destacar que, a priori, todos los métodos son válidos; todos tienen ventajas e inconvenientes y todos tienen un campo de aplicación en el que son más adecuados, pero no excluyentes.

2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

Durante la presente investigación se han seleccionado un grupo de mangas y resinas disponibles en el mercado (distintos fabricantes), que representan el abanico que los instaladores tienen en sus catálogos. No se aportan los nombres comerciales ni marcas, por lo que se ha procedido a una simple numeración de resinas y mangas. El objetivo principal del estudio consiste es establecer como incluyen las diferentes características de los materiales (resinas y mangas) en el comportamiento y de su puesta en obra del sistema CIPP.

Las mangas tienen dos caras diferenciadas: la cara de la resina y la cara del polímero. Por otro lado las probetas pueden ser obtenidas en la dirección de la canalización a rehabilitar, en dirección transversal o en cualquiera de sus direcciones intermedias. Se han obtenido probetas de tracción (según ISO 527-2 1-B) en mangas ya curadas, en distintas direcciones respecto a la orientación de la canalización para comprobar el efecto de la anisotropía de la manga. También se ha evaluado la influencia del espesor de la mangan curada, de su composición y de la presencia de costuras en la misma, en la resistencia a tracción. Por último, se ha evaluado la microestructura de las mangas en todo su espesor, empleando técnicas de microscopía óptica y electrónica de barrido) para comprobar la existencia de defectos de puesta en obra (porosidad, zonas sin infiltración de resina, etc.).

3, RESULTADOS

3.1 Estudio de la anisotropía

Se han realizado ensayos de tracción en probetas normalizadas en distintas direcciones respecto a la orientación de tejido de la manga: en la dirección longitudinal (0°), en la dirección transversal (90°) y en la dirección intermedia (45°). Se ensayaron siete mangas distintas y, cada ensayo individual, ha supuesto la rotura de 5 probetas. El resultado es que todas las mangas, en mayor o menor grado, presentan una cierta anisotropía, como puede observarse en la figura 1. En este caso la dirección urdimbre presenta valores 2,2 veces superiores a la dirección según trama, pero se han obtenidos resultados hasta 4 veces superiores para otras mangas analizadas.





Fig. 1. Estudio de la anisotropía de dirección

En segundo lugar se han realizado ensayos de flexión aplicando el esfuerzo desde la cara del recubrimiento polimérico, que se corresponderá con la cara interior del nuevo tubo rehabilitado, o bien desde la cara de la resina que será la cara externa en contacto con el terreno o tubería dañada Como se puede ver en la figura 2, el ensayo desde uno u otro lado de la probeta siempre da resultados diferentes obteniéndose valores de esfuerzo superiores cuando el esfuerzo es aplicado desde la cara de la resina (cara de compresión).



Fig. 2. Estudio de la anisotropía en relación a la posición de la probeta

Este es un resultado que apunta a la necesidad de establecer una regulación sobre cómo obtener las probetas y de cómo realizar los ensayos en el caso concreto de la rehabilitación de canalizaciones. Las normas actuales de uso general en España ASTM o ATV no especifican estos parámetros.

3.2 Estudio del espesor de manga y de su composición

El dato de la resistencia de la manga se utiliza para el cálculo del espesor final según la norma correspondiente. Sin embargo, la resistencia de una manga depende de múltiples factores y, entre ellos, del espesor de la misma (figura 3). En concreto, se ha



determinado que, a partir de 10 mm el espesor, éste ya no influye en la resistencia mecánica de la manga, mientras que en espesores pequeños desciende proporcionalmente. Esto se debe a que la manga aporta la resistencia a tracción, mientras la resina tiene menos influencia. En espesores pequeños la manga prevalece, mientras que en espesores grandes la proporción de resina ya no tiene influencia.



Fig. 3. Influencia del espesor en la resistencia a tracción

En cuanto a la composición existe la creencia de que los materiales teóricamente más resistentes (fibra de vidrio) hacen que las mangas tengan mejores propiedades. Tal y como se aprecia en la figura 4, se ha ensayado una manga con y sin fibra de vidrio, permaneciendo constantes el resto de parámetros. Se comprueba que la adición de materiales de mayor resistencia no necesariamente aumenta la resistencia del conjunto.



Fig. 4. Rotura de manga con y sin fibra de vidrio

3.3 Influencia de las costuras

Por último, se ha analizado la influencia en la resistencia mecánica de las costuras, ya que, en la mayoría de mangas, estas van cosidas. Tal y como muestra la figura 5, si la costura está ejecutada con la calidad suficiente, no tiene influencia, o es un punto de mayor resistencia.





Fig. 5. Rotura de probetas a tracción con costura y sin costura

3.4. Influencia de la resina

Se ha realizado una caracterización de la composición química de varios tipos de resinas (epoxi de alto módulo, poliuretano) mediante espectroscopía infrarroja (FTIR). Sin embargo, uno de los principales aspectos a destacar, y que diferencia unas resinas de otras, es la presencia de diferentes tipos de cargas inertes (*fillers*). Se ha comprobado que algunos fabricantes incorporan hasta un 25 % en peso de cargas (mediante análisis termogravimétrico), cuyo objetivo es principalmente abaratar el material y aunque incrementa levemente la resistencia en algunos casos, afectan de forma drástica a la capacidad de infusión de la resina en la manga y provoca la existencia de planos de rotura preferencial y aportan fragilidad. La figura 6 muestra la segregación de la carga inorgánica que se produce en el proceso de impregnación de la manga, limitando la infusión de la resina en los tejidos y fieltros que la constituyen.



Fig. 6. Análisis microscópico de secciones transversales en superficie pulida



3.4. Puesta en obra

Se han realizado adicionalmente análisis microscópicos de secciones transversales pulidas, análisis microscópico de tejidos y fieltros y análisis fractográfico de probetas de ensayos de tracción de muestras procedentes de obra. Uno de los defectos típicos de puesta en obra detectados en mangas ya impregnadas y curadas, son la falta de resina (o mala impregnación y formación de burbujas de aire (figura 7)



Fig.7. Análisis microscópico de secciones transversales en superficie pulida

Las burbujas provienen del mezclado de la resina. Para evitarlas es necesario que las máquinas de mezclado giren a bajas revoluciones y que se produzca un tiempo de homogeneización entre el mezclado y la impregnación. En cuanto a la falta de impregnación es necesario tener la manga bajo vacío el tiempo suficiente para eliminar el aire interior favoreciendo el contacto entre resina y manga.

4. CONCLUSIONES

Se ha determinado la importancia del método de obtención y ensayo de las probetas de ensayo mecánico para la caracterización de los sistemas para tecnologías CIPP. Se ha comprobado que la composición de la resina y la presencia de cargas inertes son determinantes a la hora de definir las propiedades del sistema manga-resina, dada su influencia en las condiciones de puesta en obra, pudiendo ser secundaria la calidad de la propia manga, al determinar la calidad y durabilidad del producto final.

AGRADECIMIENTOS

Se agradece la colaboración de los Grupos de Ingeniería Química y Ambiental y de Ciencia e Ingeniería de Materiales de la Universidad Rey Juan Carlos.

REFERENCIAS

[1] ALLOUCHE, E.; ALAM S., SIMICEVIC, J; STERLING, R. (2011). *A retrospective evaluation of cured-in-place pipe (CIPP) used in municipal gravity sewers*. U.S. Environmental Protection Agency. Edison, NJ (USA).

[2] MATTHEWS J.C.; SELVAKUMAR, A. CONDIT, W. (2012). Demonstration and evaluation of an innovative water main rehabilitation technology: cured-in-place (CIPP) lining". *Water Pract. & Tech.* 7, doi: 10.2166/wpt.2012.028.


Cascos a presión de submarinos en CFRP

<u>A. Corz¹</u>, J. Franco¹, A.L. Peña², J.M.Rivera²

 Grupo de Materiales Compuestos, Universidad de Cádiz, España.
 Calpe Institute of Technology, Algeciras, España. alfonso.corz@uca.es

RESUMEN

Los cascos a presión de los submarinos convencionales están construidos en acero de alta resistencia, lo que les impide alcanzar grandes profundidades de diseño debido a su baja relación resistencia/peso. En el presente trabajo, se comparan dos cascos de presión realizados uno en acero y otro en material compuesto, ya que los composítes de fibra de carbono tienen una relación más alta que el acero entre resistencia y peso. Se realiza un estudio paramétrico para hallar el espesor de lámina óptimo usando el software de análisis de Elementos Finitos ANSYS. El problema se enfoca considerando el análisis lineal de pandeo para predecir las ventajas del casco de presión del submarino en CFRP en aguas profundas. De los estudios realizados sobre la reducción de peso, se estima que sustituyendo acero por CFRP los resultados nos dan un 50% de reducción en el peso estructural.

PALABRAS CLAVE: Cascos de presión, material compuesto, pandeo, optimización.

1. INTRODUCCIÓN

En el desarrollo de los futuros submarinos se evidencia la necesidad de diseñarlos para su utilización a profundidades cada vez mayores. Los cascos de presión son una de las piezas claves en el diseño de estos vehículos, y es donde nos centramos en este trabajo, figura 1.



Fig. 1. Ejemplo de casco de presión en un submarino

El problema de los recipientes a presión sometidos a presión externa, es su fallo debido a la inestabilidad de la lámina, esto es, el pandeo. En los cascos de presión de los submarinos la presión externa máxima alcanza valores muy elevados, del orden de 100 Kg/cm2, en función de la profundidad de inmersión. Además el tamaño de estos recipientes a presión hace que el desafío haya atraído a numerosos investigadores desde



los primeros desarrollos de este tipo de vehículos en el siglo XIX, entre los que se encuentran el olvidado español *I. Peral* [1].

El problema de pandeo de cáscaras cilíndricas sometidas a presión exterior, ha sido tratada por numerosos autores desde *Bresse* [2] y *Timoshenko* [3], hasta especialistas en el campo de los submarinos como *Ross*[4]. La aplicación de materiales compuestos para mejorar el comportamiento a pandeo de recipientes a presión ha sido largamente investigada por *Ross*[5], *Mathai* [6] y otros, que han realizado grandes esfuerzos tanto en simulaciones como en ensayos de laboratorio.

El interés en este tema cobra un renovado interés a causa de los problemas surgidos en el submarino de diseño español S-80. En este casco de presión realizado en acero de alta resistencia, se ha sobrepasado el peso previsto, creando un problema de flotabilidad, el cual se ha solucionado con el aumento de la eslora del submarino, *Franco* [7], figura 2.



Fig. 2. Submarino S-80 (Navantia), acero de alta resistencia

La utilización de materiales compuestos conjuntamente con técnicas de optimización apoyadas en MEF, son las herramientas necesarias que podrían darnos una mejor solución que evitarían costosas modificaciones como en el caso que hemos mencionado.

2. ANÁLISIS DEL PROBLEMA

El casco a presión de un submarino, es un recipiente que opera en aguas profundas, diseñado para soportar de forma segura la presión hidrostática a la profundidad de operación. El diseño de este tipo de recipientes se realiza mediante un forro de espesor reducido y unos rigidizadores o cuadernas unidas al forro, teniendo una disposición tal como se puede ver en la figura 3.



Fig. 3. Configuración general de un casco a presión de un submarino







2.1 Modelo en acero

Se ha realizado un modelo mediante el método de elementos finitos utilizando el software ANSYS 14.5 [8] de acuerdo con los siguientes parámetros iniciales, tabla 1.

	Tabla 1. Configuración del modelo de casco en acero											
Ls	Nr	R	tl	t1	t2	H1	H2	P_d	Peso	Volumen		
10	20	3	0.1	0.08	0.1	0.3	0.3	25E+5	295160	283		

En esta tabla N_r es el número de cuadernas, P d la presión de diseño en N/m² donde se incluye un coeficiente de seguridad de $\eta = 2$ sobre la presión lineal de pandeo. El resto de los parámetros se pueden ver en las figuras 3 y 4, en metros. El módulo elástico del acero es E=2.1E11 N/m² y coeficiente de Poisson v = 0.3. Con estos parámetros se ha realizado un modelo mediante MEF utilizando el elemento Shell181 [8], figura 5.



Fig. 5. Casco sumergible en acero mediante MEF

2.2 Optimización del modelo en acero

El problema de optimización, se plantea bajo un método clásico de gradiente Vanderplaats [9], de acuerdo a la formulación (1)

$$\begin{array}{rcl} \text{Minimizar} & : & \text{Vol} = V\left(h_{i}, t_{i}, t_{i}\right) \\ \text{Sujeto} & a : & p_{mx} \leq p_{cr} \\ & \sigma_{mx} \leq \sigma_{cr} \\ & h_{il} \leq h_{i} \leq h_{ih} \\ & t_{il} \leq t_{i} \leq t_{ih} \\ & t_{il} \leq t_{i} \leq t_{ih} \\ & t_{il} \leq t_{i} \leq t_{ih} \end{array}$$
(1)



Donde se han aplicado las restricciones de pandeo y la tensión de Von Mises. También se han limitado las variables de diseño entre sus límites superior e inferior. La optimización del volumen de material de esta sección del casco multiplicada por la densidad de 7850 Kg/m³ nos da el peso total optimizado.El resultado final para una profundidad de operación 250m podemos verlo en la tabla 2. La forma de pandeo que obtenemos es de tres lóbulos, tal como podemos apreciar en la figura 6.

Tabla 2. Configuración del modelo de casco sumergible en acero

t _l	t ₁	t ₂	H_1	H_2	Peso
0.3E-1	0.25E-1	0.1E-1	0.16	0.16	60,445



Fig. 6. Forma del pandeo

Calculando para distintas profundidades de operación, obtenemos la siguiente tabla:

Tabla 5. Profundidad y peso para modelo de casco en acero										
Profundidad	250	500	750	1000	1250	1500				
Peso	60,445	105,033	145,225	188,400	238,326	289,665				

Tabla 3. Profundidad y peso para modelo de casco en acero

2.3 Modelo en material compuesto

Pasamos al modelo de material compuesto, con una geometría similar a la metálica, y con una distribución de laminado para el forro $[90^{\circ}/0^{\circ}/-45^{\circ}/+45^{\circ}/0^{\circ}/+45^{\circ}/0^{\circ}/90^{\circ}]$. Se ha usado el elemento *Shell181*[8], y los parámetros iniciales para este caso son:

Tabla 4. Configuración del modelo de casco en composites

t ₁	t ₂	t ₃	t ₄	H_1	H_2	Peso
0.01	0.01	0.01	0.01	0.3	0.3	47,700

Las constantes elásticas del CFRP, material usado para las láminas del laminado, se muestran en la tabla 5:



	Tabl	a 5. Pro	piedad	es del n	naterial	CFRP	utiliza	do	
Ex	Ey	Ez	Gxy	Gxz	Gyz	υxy	υxz	υyz	dens
120 7E9	8.5E9	8 5E9	3 4E9	2 7E9	2 7E9	0 2 5 3	0 421	0 421	1 500

Los parámetros de resistencia para obtener el criterio de Tsai-Wu están en la tabla 6:

Fabla	6. Propi	edades	de fallo	del mat	erial C	FRP uti	ilizado
	\$7.4	\$ 7.4	771	X7X7	3777	X ///	1

Xten	Yten	Zten	XY	XZ	YZ
120.7E9	8.5E9	8.5E9	3.4E9	2.7E9	2.7E9

2.4 Optimización del modelo en material compuesto

El problema de optimización se plantea como un método clásico del gradiente. Vanderplaats [9], de acuerdo a la fórmula (2), donde hemos aplicado las restricciones de pandeo y el criterio de Tsai-Wu. Las variables de diseño se han limitado entre sus límites superior e inferior.

Minimizar	:	$Vol = V(h_i, t_i)$		
Sujeto	<i>a</i> :	$p_{mx} \leq p_{cr}$		(2)
		$ITW \leq 1$		
		$h_{il} \leq h_i \leq h_{ih}$	i = 1, 2	
		$t_{il} \leq t_i \leq t_{ih}$	i = 1, 4	

Donde t_i son los espesores de las láminas, hi son las dimensiones de las cuadernas como en el caso del modelo en acero, e ITW es el índice de Tsai-Wu.

Tabla 7. Configuración del modelo de casco en material compuesto

\mathbf{t}_1	t ₂	t ₃	t ₄	H_1	H_2	Peso
0.50E-2	0.58E-2	0.51E-2	0.51E-2	0.29	0.26	24,800

Si repetimos los cálculos para presiones crecientes de operación de 500,1000 y 2000, metros de columna de agua, obtenemos la siguiente tabla.

Tabla 6. Froit	y peso p	ara mou	elo de ca	asco en c	composite		
Profundidad	ofundidad 250		750	1000	1250	1500	
Peso	24,800	34,100	49,600	68,200	85,250	105,400	

Fabla 8. Profundidad	y	peso p	ara	mode	elo de	cas	sco	en	compo	osite
	_									

3. RESULTADOS Y CONCLUSIONES

Teniendo en cuenta que el desplazamiento en ambos caso es el mismo siendo sólo función de la longitud L y el diámetro D. Por tanto, considerando una densidad del agua de 1000 kg/m³, se obtiene:

$$Despl. = \frac{\pi D^2}{4} L\rho = 282.744 \text{ Kg}$$
(3)
$$Despl. = 282.744 \text{ Kg} / 10m$$

El cociente entre el peso/desplazamiento nos indica qué porcentaje estamos dedicando a hacer flotar el peso del casco, y cuánto nos queda para carga. Comparando el caso del acero y el del composite, obtenemos las dos curvas de diseño, figura 7:





Fig. 7. (DW/Desp.) – Ratio de profundidad

Si consideramos el caso concreto del S-80, tendríamos para una profundidad de operación de 500m, una diferencia del composite con el acero de:

$$\Delta W \approx (50/10) \cdot (105,033 - 34,100) = 5 \cdot 70,933 = 354,655 \text{ Kg} \approx 355 \text{ Tn}$$
(4)

Como se aprecia en la figura 11, la diferencia de carga de pago a esta profundidad es de más del 60%. Como resultado de estas importantes diferencias, podemos concluir:

- El uso de composites permite obtener un gran aumento de la carga de pago
- La profundidad de operación es mayor con composites que con acero

REFERENCIAS

- 1. RODRÍGUEZ G., A.R. (2004) Historia de una frustración. Grafite Ediciones. 2004.
- 2. BRESSE, M. (1866) Cours de Mecanique Appliquee. Paris.
- 3. TIMOSHENKO (1936) Theory of Elastic Stability. McGraw-Hill.
- 4. ROSS, C.T.F. (2011) Pressure Vessels: External Pressure Technology W.P.
- 5. SMITH, P.T., ROSS, C.T.F., LITTLE, A.P.F. (2009) Collapse of Composite Tubes under Uniform External Hydrostatic Pressure. *Journal of Physics*. IOP Publishing.
- 6. MATHAI, A., SUBRAMANIAN, S., JOHN, G. Analytical investigations of carbon fiber reinforced polymer stiffened cylindrical submarine hull. *International Journal of Engineering Science and Technology*.
- 7. FRANCO, J., CORZ, A., PEÑA, A. (2014) Optimization of pressure hulls of composite materials. *ECCM16*. Sevilla. Spain
- 8. ANSYS Manual. Release 14.5. Documentation for ANSYS (2013)
- 9. VANDERPLAATS, G.N. (1984) Numerical optimisation techniques for engineering design. McGraw-Hill.



Ingeniería de interfases en materiales compuestos magnesio/diamante para aplicaciones de control térmico

J.M. Molina-Jordá

Departamento de Química Inorgánica, Universidad de Alicante, España. Instituto Universitario de Materiales de Alicante (IUMA), Universidad de Alicante, España.

RESUMEN

En este trabajo se propone el desarrollo de nuevos materiales compuestos de matriz magnesio y refuerzo de mezclas bimodales de diamante con elevada conductividad térmica. Con este fin, se aplican modelos predictivos para la elección más adecuada de los tamaños de partículas de diamante a combinar en las mezclas bimodales. Con estos modelos se observa que la inclusión de diamantes en el magnesio lleva, en el mejor de los casos, a conductividades térmicas del orden de 200 W/mK, claramente insuficientes para las aplicaciones mencionadas. La aplicación de un recubrimiento de TiC sobre el diamante permite mejorar sustancialmente la conductancia en la interfase magnesio-diamante y con ello la conductividad térmica de estos materiales, que puede llegar a ser de más de 600 W/mK. Resultados experimentales de caracterización térmica de materiales magnesio/diamante obtenidos por infiltración del metal líquido por presión de gas corroboran estas predicciones. La ingeniería interfacial, por tanto, aplicada a la interfase magnesio-diamante permite llevar estos materiales, hasta ahora no considerados para aplicaciones en disipación de calor, a un nivel de elevado interés tecnológico para la industria electrónica.

PALABRAS CLAVE: material compuesto de matriz metálica, magnesio, conductividad térmica, infiltración, electrónica.

1. INTRODUCCIÓN

Las necesidades crecientes de disipar el calor generado en los sistemas electrónicos han motivado que la atención de la industria electrónica y de muchos grupos de investigación se dirija hacia la concepción de nuevos materiales que tengan una elevada conductividad térmica. En este sentido, los materiales compuestos de matriz metálica y refuerzo de partículas de diamante han recibido un especial interés por sus excelentes propiedades térmicas, que los hacen idóneos candidatos para aplicaciones en microelectrónica, optoelectrónica y electrónica de potencia.

Si bien se ha explorado con numerosas matrices metálicas como aluminio, plata o cobre, han sido muy pocos los intentos de fabricar materiales compuestos con matriz de



magnesio para estos fines. Los pocos trabajos reportados al respecto caen en ensayos infructuosos de alcanzar valores aceptables de conductividad térmica. En este trabajo se propone el desarrollo de materiales compuestos de matriz de magnesio y refuerzo de partículas de diamante, procesados por infiltración por presión de gas del magnesio líquido, con conductividades térmicas suficientemente altas como para ser considerados para las más exigentes aplicaciones de gestión térmica. Dos estrategias se han seguido. Por un lado, se ha aplicado un recubrimiento superficial a las partículas de diamante con una capa de TiC nano-dimensionada de unos 160 nm (en la bibliografía se ha demostrado que los recubrimientos de TiC mejoran las conductancias térmicas de las interfases metal-diamante para metales como Al [1] y Cu [2,3]). Por otro lado, centrándose en una escala mayor (micro/meso), se ha utilizado una ruta de diseño basada en la mezcla de diferentes modelos predictivos para seleccionar las combinaciones más adecuadas de mezclas bimodales de partículas de diamante.

2. MODELIZACIÓN

Un conjunto de dos modelos analíticos se ha utilizado para fines de predicción. Por un lado, las estimaciones de la fracción de volumen total para las mezclas bimodales pueden ser realizadas con el modelo propuesto por Yu y Standish [4] para las combinaciones de dos tipos de partículas de cualquier relación de tamaño medio. Por su parte, la conductividad térmica de los materiales compuestos se puede predecir con el Sistema Generalizado Diferencial Efectivo de Campo Medio (GDEMS).

3. EXPERIMENTAL

Como materiales de partida se utilizaron los siguientes: magnesio de alta pureza (> 99,9% en peso), adquirido de *Goodfellow Metals* (Cambridge, Reino Unido) y partículas cubooctaédricas de diamante de calidad MBD4, suministradas por *Qiming* (China). La Tabla 1 recoge los distintos tipos de partículas utilizadas.

Tabla 1. Partículas de diamante utilizadas en la preparación de preformas bimodales de diamante-diamante. El número para cada partícula corresponde a su número "mesh", que lleva asociado el diámetro medio que aparece en la columna de al lado (D (μm)). V es la fracción de volumen de compactación y R se refiere a la relación de radios entre partículas del tipo D1 y las demás.

Code	Diamond type	D (µm)	V	R
D1	MBD4 40/45	400		1
D2	MBD4 45/50	330		1,21
D3	MBD4 50/60	280		1,43
D4	MBD4 70/80	191		2,09
D5	MBD4 100/120	143	0,61	2,80
D6	MBD4 140/170	95		4,21
D7	MBD4 170/200	83		4,82
D8	MBD4 230/270	58		6,90
D9	MBD4 400/500	36		11,10



La fabricación de materiales compuestos se llevó a cabo mediante la técnica de infiltración por presión de gas del metal líquido en preformas conformadas por mezclas de partículas. Para la caracterización microestructural, se realizó un proceso de electropulido a los materiales compuestos que consiste en una disolución controlada del metal bajo corriente anódica.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Tabla 2 recoge los resultados de conductividad térmica obtenidos para materiales compuestos magnesio/diamante con un contenido monomodal de partículas de diamante. Es muy aparente la clara ventaja derivada del recubrimiento con TiC de las partículas de diamante.

Reinforcement	V	K_{a} (W/mK)
D1		203
D2		193
D3		155
D4	-	137
D5	0,61	119
D6		94
D7		90
D8		74
D9		63
TiC - D1		601
TiC - D2		599
TiC - D3		592
TiC - D4		530
TiC - D5	0,61	511
TiC - D6		502
TiC - D7		486
TiC - D8		437
TiC - D9		367

Tabla 2. Resultados experimentales de conductividad térmica (K_c) para los materiales compuestos de composición monomodal (TiC-Di significa que la partícula Di ha sido tratada con TiC).

Tabla 3. Conductancia interfacial (h) calculada para las distintas interfases implicadas en los compuestos magnesio/diamante y magnesio/TiC-diamante.

Interface	$h (W/m^2K)$
Magnesio-diamante	$2,53 \times 10^{7}$
Magnesio-TiC	1,34×10 ⁸
TiC-diamante	6,18×10 ⁸

La Fig. 1 y la Tabla 4 muestran los resultados de conductividad térmica para compuestos magnesio/diamante con mezclas bimodales de partículas de diamante no recubierto (a) y recubierto con TiC (b) para diferentes combinaciones de las partículas





de la Tabla 1 (en los cálculos se han utilizado los datos de la Tabla 3).

Fig. 1. Curvas de contorno calculadas de conductividad térmica para materiales compuestos magnesio/diamante con distribución bimodal de partículas de diamante no tratado (a) y tratado con TiC (b). Los puntos son valores experimentales.

La Fig. 1b contiene una línea punteada que señala la curva calculada para la cual se obtienen los máximos valores de conductividad térmica para cada composición diamante-diamante en sus compuestos con matriz de magnesio. Basándose en esta curva se fabricaron diferentes materiales compuestos, cuyas composiciones y valores de conductividad térmica aparecen en la Tabla 4 (serie de datos TiC-Di+Dii).

Reinforcement	V	X _{D1}	K _c (W/mK)
D1+D6	0,65	0,2	110
D1+D6	0,69	0,4	132
D1+D6	0,71	0,6	150
D1+D6	0,69	0,8	177
D1+D9	0,66	0,2	76
D1+D9	0,72	0,4	102
D1+D9	0,78	0,6	130
D1+D9	0,74	0,8	174
TiC - (D1+D2)	0,61	0,1	590
TiC - (D1+D3)	0,62	0,2	592
TiC - (D1+D4)	0,64	0,3	607
TiC - (D1+D5)	0,67	0,4	630
TiC - (D1+D5)	0,68	0,5	644
TiC - (D1+D6)	0,72	0,6	679
TiC - (D1+D8)	0,76	0,7	716
TiC - (D1+D8)	0,72	0,8	695
TiC - (D1+D8)	0,66	0,9	638

Tabla 4. Resultados experimentales de conductividad térmica (K_c) para losmateriales compuestos de composición bimodal.



La Figura 2 muestra micrografías, obtenidas por electropulido, de varios materiales compuestos. En general, tanto en los compuestos con diamante como en aquellos formados con diamante recubierto con TiC, no se ha observado reacción entre metal y partículas.



Fig. 2. Imágenes de microscopía electrónica de barrido de los sistemas Mg/diamante (D1) (a y b) y Mg/diamante-diamante TiC-(D1+D8) (c y d); b y d son imágenes ampliadas de las mostradas en a y c, respectivamente.



Fig. 3. Conductividad térmica calculada vs resultados experimentales para materiales compuestos de magnesio/diamante que contienen mezclas bimodales de partículas de diamante en la condición de tratamiento con TiC (símbolos huecos) y sin tratamiento con TiC (símbolos llenos). La línea representa la función identidad.

El sistema Mg/diamante se considera en literatura no reactivo ya que los dos posibles carburos de magnesio binarios, MgC₂ y Mg₂C₃, son compuestos endotérmicos cuya



formación en las presentes temperaturas de procesado de los materiales compuestos (740°C) es muy poco probable. Un estudio detallado de la superficie de las partículas de diamante que han estado en contacto con el magnesio líquido revela la presencia de dos tipos de precipitados, uno con forma arbolada rico en Si y otro, en forma de pequeñas esferas, que es rico en Fe. Estos precipitados aparecen en la superficie de los diamantes tanto tratados con TiC como no tratados y su presencia se debe a que Si y Fe son elementos que están presentes en forma de impurezas en el magnesio de partida.

La Figura 3 aporta una comparativa entre los valores experimentales obtenidos y los valores calculados con los modelos de predicción utilizados para las muestras de la Tabla 4. Los conjuntos de materiales compuestos con partículas de diamante bimodales (en las dos condiciones, tratado con TiC y no tratado) muestran una correspondencia perfecta entre los valores calculados y experimentales, que dan una idea de la robustez y capacidad de predicción de la combinación de los diferentes modelos propuestos en el presente trabajo.

5. CONCLUSIONES

Se han diseñado, fabricado y caracterizado materiales compuestos de matriz magnesio y refuerzo bimodal de partículas de diamante. Siendo la interfase magnesio-diamante de conductancia pobre, se han recubierto las partículas de diamante con una capa de TiC de dimensiones de alrededor de 160 nm, lo cual ha mejorado significativamente la conductividad térmica de los materiales finales. Este procedimiento de ingeniería de interfases en la nano escala, junto con la combinación adecuada de partículas de diamante basada en diferentes esquemas de predicción, que determina las características de micro-/meso-escala de los materiales compuestos, permite la obtención de materiales con conductividad térmica de hasta 716 W/mK y densidades de 3,03 g/cm³ (valores obtenidos para un compuesto que contiene una combinación de 70:30 partículas de diamante de 400 y 58 micras de diámetro medio, respectivamente). Estos resultados, que se derivan del primer estudio sistemático sobre compuestos de magnesio/diamante, ofrecen nuevas perspectivas en el campo de la gestión térmica dado que las propiedades únicas de estos nuevos materiales desarrollados permiten la apertura de nuevos retos en la industria electrónica emergente.

6. REFERENCIAS

- 1. YANG, W. PENG, K. ZHU, J. LI, D. ZHOU, L. (2014). Enhanced thermal conductivity and stability of diamond/aluminum composite by introduction of carbide interface layer. *Diam. Relat. Mater.*, 46, pp. 35–41.
- ZHANG, Y. ZHANG, H.L. WU, J.H. WANG, X.T. (2011). Enhanced thermal conductivity in copper matrix composites reinforced with titanium-coated diamond particles. *Scr. Mater.*, 65, pp. 1097–1100.
- 3. CHUNG, C.Y. LEE, M.T. TSAI, M.Y. CHU, C.H. LIN, S.J. (2014). High thermal conductive diamond/Cu–Ti composites fabricated by pressureless sintering technique. *Appl. Therm. Eng.*, *69, pp. 208–213.*
- 4. YU, A.B. STANDISH, N. (1988). An analytical-parametric theory of the random packing of spheres. *Powder Technol.*, *55*, *pp. 171-186*.



New hybrid structures for protection against secondary fragmentation in case of explosions

<u>N. Murillo</u>¹, R. Seddon¹, F. Seco¹, J. Maudes¹, A. Perez-Marquez¹, M. Herrán², J. Izaga², I. López², I. Sáez de Ocáriz²

¹División de Industria y Transporte, TECNALIA, Donostia- San Sebastian, España. ²Centro de Tecnologías Aeronáuticas, CTA, Vitoria, España. nieves.murillo@tecnalia.com

ABSTRACT

The aim of this work has been the design of low cost hybrid materials with suitable properties to withstand the impacts of secondary fragmentation with intermediate energies (100ms⁻¹). Hybrid test panels have been designed and manufactured using both metal and/or polymers, and then tested under simulated fragments and debris could to evaluate their efficiency in case of casual explosion with pneumatic air cannon (direct secondary fragmentation impact damage analysis) and with explosives compose of TNT and shrapnel (multi-secondary fragmentation impact damage analysis).

KEYWORDS: Mechanical and physical properties, hybrid materials, explosion protection, secondary fragmentation, impact analysis, low cost protection barriers.

1. INTRODUCTION

Explosion could be cause by liquid boiler, electrical short circuit, detonation or deflagration. Three main consequences happen when the explosion occurs: shockwave, primary fragmentation and secondary fragmentation. Uncontrolled fragments and debris could cause serious damages in industrial environments or confined areas. Primary fragments are composed of pieces of the exploding structure or components in direct contact (speeds >1.000 ms⁻¹). And secondary fragments come from objects interaction with the shockwave with a wide range of materials natures and shapes; and speed between 60 and 360 ms⁻¹[1]. Materials are the cornerstone of the technology for protection, not only by themselves, but also in various combinations since multimaterials behavior synergies or layer addition, in a coherent way, is required in the material design phase to guaranty the desired efficiency [2, 3]. Information about multimaterials behavior under impact and real explosion field test is difficult to find in literature except some example as [4]. The authors will analysis the multi-material behavior under relevant field condition. Impact tests were carried out with impact speeds between 120 ms⁻¹ and 136 ms⁻¹, within the range of secondary fragments produced by an explosion. The material resilience to shockwave and fragments, including primary and secondary, were tested in a field test exercise with conventional explosive to cause severe damage. The multi-material designed for testing were based on Aluminium (AW5005), Steel (S275JR hot rolled and ST52 grades) and glass fibre reinforced polyester (GFRP). Multi-materials composite samples were designed by combination of previous materials and polyuria (PU - Paxcon® PX - 3350).



2. EXPERIMENTAL PROCEDURE

2.1 Materials

The multi-material specimens manufacture were based on the combination of previously mention commercial materials with bonded or sprayed 100% high performance aromatic polyurea elastomer (PU) coating (Paxcon® PX – 3350). Table 1 collect material mechanical properties.

Material	Density p (kg/m ³)	Young's Modulus E (GPa)	Yield Strength σ_y (MPa)	Poisson's ratio V	Tensile strength σ (MPa)
AW5005 H28	2,695	70	195	0,33	185
S275JR	7850	200	275	0,3	410
ST52	7800	200	355	0,3	510-650
GFRP	1400	35	-	0,28	100
Paxcon PX3350	1250	-	-	0,495	-

Table 1. Properties of test materials used in study

2.2 Testing methods

Two test were carried out on the multi-materials specimens: impacts in a pneumatic air cannon (see figure 1) at medium energy (speed from 120 to 140 ms⁻¹) to simulate the interaction of secondary fragments with the multi-material and real explosions with conventional explosives with and without shrapnel in a field controlled experiment. The secondary fragmentation impact tests were recorded by high speed camera with a capacity up to 500,000 fps and display by movement analysis software. The specimens were clamped top and bottom in a rigid support structure to guarantee the lack of interference of the clamping in the multi-materials response. Two type of fragment has been selected to simulate secondary fragments: A) steel balls with 15,875 mm of diameter and 16.49 g of weight (see figure 1.c) and B) steel disc with sharp edges (see figure 1.d) that increase their capacity to inflict damage (16 grams of weight and diameter of 21 mm). Both types of secondary fragments were embedded in foamed polystyrene to add their size to the cannon diameter and to guaranty the desired speed during launch. The fragment type A is not depending on the incident angle as happens with the type B. For type B fragment, the desired impact was an "edge" one (contact between sharped area of the disc with the multi-material specimen) to cause the higher damage including penetration. High speed camera footage was used to measure the incident and reflected/penetrative velocities of the fragments in order to estimate the energy absorbed by each panel. Multi-materials selected specimens were test under real explosion field test to analyze the material resilience to shockwave and primary and secondary fragments. The blast test were monitored by pressure sensors between the explosive and the multi-material, see figure 1 left. The sensors were calibrated to measure ΔP (P₂-P₁, where P₁ is the atmospheric pressure and P₂ is the pressure generated during the shock) and the overpressure reflected wave, P_5 . Experimental test were carried out with and without primary and/or secondary fragments during the explosion. The secondary fragments were chose as type A 2nd fragment in the case of impact test to compare damage and penetration between multi-materials. All panels were tested alongside reference panels at the same standoff distance. HD cameras



record the test during the explosion to analyzed the material behavior during the experiment.



Fig. 1. Right: Pneumatic cannon (a), test specimen (b), type A secondary fragment (c) and type B secondary fragment (d). Left: blast test scheme.

3. RESULTS

3.1 Medium energy impact results

The multi-material composition is collected in table 2 including the number of the panel for the result discussion and number of test carried out and the secondary fragment type used for the impact.

No	Test nanal description	Fragme	Blast test			
110.	rest paner description	Type A	Type B	1 st	2 nd	None
1	Aluminium		3	1		2
2	Steel-S275JR		3			
3	Steel-ST52			1	1	2
4	GFRP	1				1
5	PU skin (6mm) bonded in Al		3			
6	PU skin (3mm) sprayed in Al		2	1	1	1
7	PU skin (1mm) sprayed in Al					1
Q	PU skin (3mm) sprayed in Steel-		1			
0	S275JR		1			
9	PU skin (3mm) sprayed in Steel-			1		
	ST52			1		
10	PU skin (1mm) sprayed in Steel-				1	1
10	ST52				1	1
11	PU skin (3mm) sprayed in GFRP	1	2			
12	PU skin (1mm) sprayed in GFRP					1

 Table 2. Description of test materials and number and type of tests performed.

The initial impact speed of the 2^{nd} fragment and the resulting fragment speed as consequence of their moment transmission to the multi-material or the penetration or perforation phenomena are collected at table number 3. As well as, the calculated ballistic limit velocity and perforation energy with the assumption of conservative situations and correct visibility when the 2^{nd} fragment is close to the ballistic shield due to the fact that the velocity is function of frames per second of the high speed video. High speed footage was used to measure the incident and resultant velocities before and after the fragment impact. Three phenomena were observed depending on material energy dissipation and resilience: Dishing, Penetration or Perforation. On table, the



rebounded speeds are measure for the multi-materials able to dissipate the impact energy without their penetration or perforation. In the majority of cases the impact fragments did not penetrate the panels and several rebounded with a low velocity. Two approximation to quantitative results under conservative hypothesis are calculated; the ballistic limit velocity (V_b), calculated as an approximation to the difference between the velocity when the projectile just remains embedded or exits with a negligible velocity; and perforation energy (E_p), which is the energy absorbed by the structure during perforation considering conservative and quasi-static.

Panel No.	Type	,	Velocit	ty (m/	s)	Energy (J)	Commnets
	- 3 P *	Vi	Vp	Vr	$\mathbf{V}_{\mathbf{b}}$	E _p	
1	В	136	0	0	43	148	Perforation
2	В	130	0	2	>130	135	Rebound
4	А	137	130	3	>136	15	Rebound
5	В	132	0	10	>132	139	Rebound
6	В	127	0	7	>127	129	Rebound
8	В	136	0	3	>136	148	Rebound
	А	142	86	0	113	105	Perforation PU impact
11	В	142	52	0	132	140	Perforation <i>PU impact</i>
	В	140	95	0	103	85	Perforation GFRP impact

Table 3. Impact test speed results.

where, V_i is the impact velocity, V_p is velocity after perforation, V_r is the rebound velocity, V_b is the approximation to ballistic limit velocity calculation, E_p is the approximation to the energy absorbed by panel during impact (or energy required to induce the perforation damage).

The Al panel (#1) prevented penetration of the fragments but plastically deformed whilst fracturing and appeared close to failure. The steel panel (#2) prevented penetration and exhibited some plastic deformation with small dishing consequences in the steel surface. The PU coated Al panels did not fracture or rupture even though significant plastic deformation occurred in the Al that is observed on the rear side of the panel with dishing depth profundity higher than the impact fragment. The applied layer of polyurea for the case of specimen with 6mm thickness clearly improves the performance of the aluminum plate under these impact conditions, act as synergy effect to create a new multi-material solution. It is suggested that the panel would be able to withstand impacts of higher velocities and energies, whereas the unprotected Al panel was close to failure under the current test conditions.





Fig. 2. High speed footage of ball impact on PU face of GRP/PU multimatrial.

In the case of the GRP panel (#4), the ball fragment penetrated the structure with only 10% energy absorption. After spray applying a 3mm layer of PU on the impact face (PU/GFRP) (#11), to create a multi-material solution, this energy absorption increased to 63% (ball) and 87% (disc) (Figure 2). The panel was reversed (GFRP/PU) to assess the influence of an impact on the GFRP face. Energy absorption in this arrangement dropped to only 54% (disc) indicating a significant importance in the orientation of the panel materials. The difference in energy absorption can also be explained by the impact angle of the disc. The disc impacting the GFRP face impacted perpendicular to the panel, whilst the disc that impacted the PU face impacted between 5 and 10° from perpendicular. This slight angle led to rotation of the disc during the impact, creating greater contact with the panel leading to a higher percentage of energy absorption.

3.2 Explosions results

The projectile impact tests were used to screen material combinations and to establish a reference point for the blast impact tests. All tests without fragments were carried out with reflected pressure sensors located at 200 mm from the impact face of each panel to measure the incident and reflected blast pressure peaks. Fig.3 shows the pressure curves for the Al and steel panels, with and without spray applied PU protective coating.



Fig. 3. Blast pressure curves (blast only)

Fig.3 shows that the stiffer steel panels lead to higher reflected pressures, whilst the lower reflected pressure peaks of the Al panels show greater energy absorption as reflected in its delayed reflection and ΔP lower peak value. The 3mm PU layer enhances



the fragment penetration resistance of the panels, but it also increases the amount of energy reflected during the test. Figure 4 shows the effect of both blast wave and fragments on the unprotected and PU coated Al panels. The PU coated Al panel exhibited far fewer perforations.



Fig. 4. Primary fragment blast test: A) specimen No. 1 and B) No.6.

4. CONCLUSIONS

Standard materials such as steel panels showed good resistance to both blast and secondary fragment impact within a price range accessible but a high impact in the weight of the final protection solution difficult their use in a wide range of solution. Moving material solution design into lighter solution, the Al seem a good solution and its shockwave energy adsorption is greater than steel materials but their resilience to secondary fragments during impact and explosion tests is not enough guaranty of protection due fragment significant rupture of the Al specimen. Sprayed applied polyurea significantly increase the impact resistance of the substrate material to secondary fragmentation showing a synergy effect with other metallic materials like Al and increasing the multi-material resilience in case of secondary fragmentation. It is important at the design phase of multi-material solution the identification of the potential way where the shockwave could impact in the multi-materials to avoid the exposition of polyurea phase to the explosion due to the fact that polyurea layers also increase the energy reflected in the form of blast pressure waves presumably as a consequence of the decrease in plastic deformation of the metallic layer. The polyuria. also, dramatically improved the penetration resistance of the GFRP; however it did not prevent fragment penetration due to the rigid nature of the fibre in comparison with metals

ACKNOWLEDGEMENTS

Authors would like to acknowledge the Basque Government funding (ETORTEK Programme IE13-380 and EI14-383) and European Commission (FP7 Programme funding SECUREMETRO, GA no.: 234143 and CARONTE, G.A. no.: 606967).

BIBLIOGRAPHY

[1] ZUKAS J.A. AND WALTERS W.P. (1998). Explosive Effects and Applications, Springer-Verlag, New York.

[2] RINDNER, R.M., KUKUVKA, R.S. (1974). *Minutes of the 16th Explosives Safety Seminar, Vol. II, Hollywood, FL.*, pp. 1363-1396.

[3] N. MURILLO. (2014) *Physical reinforcement against Blast*. SECURESTATION Handbook. www.securestation.eu .

[4] DUSENBERRY, D.O., (2010). Chapter 8 Fragmentation, *Handbook for Blast Resistant Design of Buildings*, King, K., John Wiley & Sons, 2010, ISBN 9780470170540.





BIO-COMPOSITES Y MATERIALES COMPUESTOS BIOINSPIRADOS





Bionanocomposites basados en una matriz de gelatina y nanocelulosa

G. Mondragon¹, C. Peña-Rodriguez¹, A. González², A. Eceiza¹, <u>A. Arbelaiz¹</u>

1. Departamento de Ingeniería Química y del Medio Ambiente, Grupo de investigación

"Materiales + Tecnologías", Universidad del País Vasco, España.

2. POLYMAT, Departmento de Ciencia de Polímeros y Tecnología,

Facultad de Química, Universidad del País Vasco, España

RESUMEN

El objetivo de este trabajo ha sido obtener films de bionanocomposites basados en una matriz de gelatina reforzada con diferentes contenidos de nanocelulosa. Primeramente se han aislado nanocristales de celulosa (CNC) a partir de una nanocelulosa comercial usando diferentes condiciones de hidrólisis. Los CNC aislados se han usado para reforzar la matriz de gelatina y los bionanocomposites obtenidos se han caracterizado mediante diferentes técnicas experimentales. Las propiedades de barrera de los sistemas obtenidos, se han determinado mediante ensayos de permeabilidad al oxígeno y vapor de agua. Asimismo, se han determinado las propiedades a tracción, tanto de la matriz de gelatina como de los bionanocomposites obtenidos, y se ha analizado la morfología de la superficie de rotura de las muestras ensavadas. Las imágenes de AFM confirman que el tratamiento de hidrólisis ácida seguido es efectivo para el aislamiento de CNC, presentando los aislados tras 2 horas la mayor relación L/D. La adición de CNC a la matriz de gelatina mejora las propiedades de barrera frente al oxígeno, aunque no frente el vapor de agua. El agua puede actuar como plastificante de la matriz de gelatina presentando un comportamiento cauchoso en las condiciones de ensayo. Los bionanocomposites muestran valores de resistencia menores que la gelatina de partida. Este resultado sugiere que las tensiones apenas se transmiten desde la matriz al refuerzo. Las imágenes de SEM corroboran la mala adhesión entre los nanocristales de celulosa y la matriz de gelatina.

PALABRAS CLAVE: Bionanocomposites, gelatina, nanocelulosa.

1. INTRODUCCIÓN

La nueva normativa y creciente conciencia medioambiental, así como la necesidad de reducir la dependencia de los recursos fósiles, ha impulsado el desarrollo de nuevos materiales basados en su totalidad o en parte en materias primas obtenidas a partir de recursos naturales derivados de animales o plantas[1,2]. Los biopolímeros tales como polisacáridos y polipéptidos se consideran posibles candidatos en muchas aplicaciones, sobre todo en la biomedicina y envasado de alimentos, debido a su biodegradabilidad, abundancia, sostenibilidad y naturaleza renovable [1,3]. En particular, la gelatina es una proteína renovable que se obtiene a partir de la desnaturalización parcial del colágeno



nativo presente en los huesos y la piel de los animales, mediante una reacción de hidrólisis controlada [4,5]. Por otra parte, la adición de nanocelulosas a la matriz de gelatina se considera una vía efectiva para mejorar algunas de las propiedades de la matriz de gelatina. Los nanocristales de celulosa presentan propiedades tales como elevada área superficial, relación de aspecto y cristalinidad, así como propiedades mecánicas excepcionales, que los hacen atractivos para su incorporación a matrices poliméricas en el desarrollo de bionanocomposites.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Materiales

El biopolímero empleado como matriz fue una gelatina comercial de tipo A de piel de cerdo suministrada por Sigma. La gelatina se empleó sin ningún tratamiento adicional. El número de Bloom de la gelatina está en el intervalo de 225-325 y corresponde a una masa molecular promedio de 50.000-100.000 g/mol. Las nanofibras de celulosa (CNF) comerciales utilizadas para el aislamiento de los nanocristales de celulosa fueron suministrados por la Universidad de Maine (EE.UU.) en forma de suspensión. El ácido sulfúrico concentrado (H₂SO₄> 98%) se adquirió de Sigma-Aldrich.

2.2. Aislamiento de nanocristales de celulosa a partir de nanofibras de celulosa Los nanocristales de celulosa (CNC) fueron aislados a partir de CNF comercial con ácido sulfúrico al 32% en peso y a 45 °C La reacción de hidrólisis ácida se detuvo a diferentes tiempos (1, 2 y 3h) añadiendo agua desionizada. La suspensión se lavó con agua usando repetidos ciclos de centrifugación hasta que el sobrenadante se volvió turbio. El precipitado sólido se dializó en agua desionizada durante 4-5 días hasta pH 4-5 con el fin de eliminar los restos de de ácido libre. Los nanocristales de celulosa aislados se almacenaron en la suspensión de agua para evitar la formación de agregados

2.3. Preparación de películas de bionanocomposites

Los bionanocomposites basados en gelatina y nanocristales de celulosa se prepararon por el método "*solvent casting*". Los bionanocomposites se identificaron como GxCNC donde x denota el % en masa de CNC respecto a la masa seca de gelatina. Se prepararon bionanocomposites con 1, 3, 5 y 10% en peso de nanocristales así como películas de gelatina (G). Antes de la caracterización mecánica, las muestras se acondicionaron a 25°C y 50% de humedad relativa en una cámara climática (Binder KBF 115).

2.4. Caracterización de bionanocomposites

Mediante espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier (FTIR) (Nicolet Nexus 670 FT-IR) equipado con un accesorio AT-Golden Gate, se registraron los espectros de las nanocelulosas, de la matriz de gelatina y de los bionanocomposites Los ensayos de tracción se llevaron a cabo en una máquina universal (MTS Insight Tester) equipada con un videoextensómetro. Las propiedades mecánicas de tracción, módulo (E_t), resistencia (σ_t) y alargamiento a la rotura (ε_{rotura}), se determinaron a partir de las curvas de esfuerzo-deformación. Las probetas se cortaron con un troquel de corte neumático según la norma ASTM D1708-93 [2] y el espesor de cada film se midió en tres posiciones usando un micrómetro. La superficie de fractura de los films ensayados a tracción se analizó mediante microscopía electrónico de barrido (JEOL JSM-6400. Las propiedades de barrera se determinaron registrando la velocidad de transmisión de



vapor de agua (WVTR) según la norma ASTM E96-95 y la velocidad de transmisión del oxígeno gas (OTR) según la norma ASTM D3985-05. Los resultados presentados son la media de al menos tres mediciones.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los espectros FTIR de la nanocelulosa, gelatina y sus bionanocomposites se muestran en la Fig. 1. Las principales bandas de absorción para la gelatina se relacionan con diferentes modos de vibración del enlace peptídico (amida A, amida I, amida II y amida III). En los bionanocomposites no se observaron cambios significativos en las posiciones de las bandas características atribuidas a la gelatina, lo cual sugiere que no existen interacciones intermoleculares fuertes entre las moléculas de gelatina y la nanocelulosa. Por otra parte, la intensidad de la banda relacionada con las nanocelulosas a 1050 cm⁻¹, aumentó en los bionanocomposites.



Fig.1. Espectros FTIR de la gelatina, nanocristales de celulosa y bionacomposite con un 10% masa de CNC

La Fig. 2a-c muestra las propiedades de tracción de la gelatina y sus bionanocompuestos en función del contenido de nanocelulosa. La gelatina presenta un valor de módulo alto (5 GPa) que se mantiene en los bionanocomposites.. Sin embargo, en lo que respecta a la resistencia a tracción, disminuye con la adición de la nanocelulosa, lo que sugiere una pobre transferencia de tensiones desde la matriz a las fibras. La deformación a rotura de los bionanocomposites es similar o inferior a la de la matriz de gelatina. Sigueira et al. [6] observaron una disminución del alargamiento a rotura de los bionanocompoites con nanofibras de celulosa en comparación con la matriz de gelatina. George y Siddaramaiah [7] observaron que el alargamiento a la rotura de la gelatina reforzada con celulosa bacteriana disminuía a medida que se aumentaba el contenido de celulosa. La imagen de SEM (Figura 3) muestra una buena dispersión de los CNC en los bionanocomposites. Sin embargo, se pueden observar nanocristales de celulosa extraídos, indicadas mediante flechas, los cuales presentan una superficie limpia y sin restos de matriz, que sugiere una falta de adhesión entre los nanocristales y la matriz de gelatina. La figura 4 muestra los valores de WVTR y OTR para la gelatina y los bionanocomposites. La adición de nanocristales de celulosa no tiene un impacto significativo en los valores de WVTR. Sin embargo, los valores de OTR disminuyen con la adición de los nanocristales, especialmente para las composiciones de 5 y 10%.







(c)



Fig.2. Propiedades mecánicas de los bionacomposites basados en gelatina y nanocristales de celulosa: (a) módulo de Young, (b) Resistencia a la tracción y (c) deformación a la rotura.







Fig. 4. Propiedades de barrera de los films de gelatina y los bionanocomposites: (a) vapor de agua y (b) oxígeno gas.



4. CONCLUSIONES

Los espectros FTIR de los bionanocomposites muestran que las bandas características de la gelatina no se desplazan, lo que sugiere que no hay una fuerte interacción intermolecular entre las moléculas de gelatina y la nanocelulosa. Los bionanocomposites muestran valores de resistencia a tracción menores que la gelatina de partida. Además, la imagen de SEM revela una falta de adhesión entre los nanocristales de celulosa y la matriz de gelatina, lo que sugiere una pobre adhesión fibra/matriz. La adición de nanocristales a la gelatina no tiene un impacto significativo en los valores WVTR, sin embargo, los valores OTR disminuyen, especialmente para los contenidos de 5 y 10%.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer al Gobierno Vasco por la financiación recibida dentro de los grupos consolidados (IT-776-13), asimismo al servicio SGIker Macrobehaviour-Mesostructure-Nanotechnologie (UPV/EHU, MICINN, GV/EJ, ERDF and ESF) por el soporte humano y técnico recibido. G.M agradece al Gobierno Vasco por la beca BFI-2010-210.

6. REFERENCIAS

2. C. PEÑA, K. CABA, A. ECEIZA, R. RUSECKAITE AND I. MONDRAGON. (2010). Enhancing water repellence and mechanical properties of gelatin films by tannin addition. *Bioresour Technol 101, pp. 6836-6842.*

3. G. MONDRAGON, S. FERNANDES, A. RETEGI, C. PEÑA, I. ALGAR, A. ECEIZA, ET AL. (2014). A common strategy to extracting cellulose nanoentities from different plants, *Ind Crop Prod 55, pp. 140-148*.

4. G. MONDRAGON, C. PEÑA, A. ECEIZA, A. ARBELAIZ. (2015). Bionanocomposites based on gelatin matrix and nanocellulose. *European Polymer Journal 62, pp. 1-9.*

5. J.F. MARTUCCI AND R.A. RUSECKAITE. (2009).Biodegradation of three-layer laminate films based on gelatin under indoor soil conditions. *Polym Degrad Stabil 94, pp. 1307-1313.*

6. G. SIQUEIRA, J. BRAS AND A. DUFRESNE. (2010). Cellulosic Bionanocomposites: a review of preparation, properties and applications, *Polymers 2*, *pp.* 728-765.

7. J. GEORGE AND SIDDARAMAIAH.(2012).High performance edible nanocomposite films containing bacterial cellulose nanocrystals. *Carbohydr Polym*, *87*, *pp. 2031-2037*.

^{1.} C. MU, J. GUO, X. LI, W. LIN, D. LI. (2012). Preparation and properties of dialdehyde carboxymethyl cellulose crosslinked gelatin edible films. *Food Hydrocolloid, 27, pp. 22-29.*





Composites basados en poli(ácido láctico) y fibras de sisal

A. Orue, A. Santamaria-Echart, C. Peña, J. Labidi, A. Eceiza, A. Arbelaiz

Departamento de Ingeniería Química y del Medio Ambiente, Grupo de investigación "Materiales + Tecnologías", Universidad del País Vasco, España.

RESUMEN

Uno de los objetivos de este trabajo fue estudiar la influencia de diferentes tratamientos superficiales en las propiedades mecánicas de las fibras de sisal. Por otra parte, se estudiaron las propiedades mecánicas de los composites basados en fibras de sisal (tratadas y sin tratar) y poli(ácido láctico) (PLA). Como tratamientos superficiales se usaron, un tratamiento alcalino, un tratamiento con un agente de acoplamiento de silano y la combinación de ambos tratamientos. Las fibras sometidas al tratamiento alcalino mostraron peores propiedades mecánicas que las fibras sin tratar. Las fibras alcalinizadas sometidas posteriormente al tratamiento con el agente de acoplamiento de silano, mostraron todavía peores propiedades mecánicas. Después del tratamiento alcalino, las cadenas de celulosa pueden estar mucho más accesibles y el ácido usado en el tratamiento de silano podría catalizar la rotura de los enlaces β -1,4-glucosídicos entre dos unidades de anhidroglucosa. En los composites basados en fibras de sisal sin tratar, los valores de resistencia a tracción disminuyeron al aumentar el contenido de fibra, sugiriendo una pobre adhesión entre la fibra y la matriz. No obstante, los composites basados en fibras tratadas mostraron mejoría en la resistencia al aumentar el contenido de fibra, lo que indica que los tratamientos superficiales mejoraron la adhesión fibra/matriz. Aunque las fibras sometidas a los tratamientos NaOH + silano presentaron resistencias a tracción más bajas, las propiedades mecánicas de los composites basados en estas fibras fueron similares a las mostradas por los demás composites. Este hecho parece indicar que a pesar de mejorar la adhesión fibra/matriz, está muy lejos de una buena adhesión.

PALABRAS CLAVE: PLA, sisal, tratamientos superficiales, propiedades mecánicas.

1. INTRODUCCIÓN

En los últimos años, con el fin de reducir el consumo del petróleo y la contaminación ambiental, los investigadores han centrado sus esfuerzos en el desarrollo de composites basados en materiales provenientes de recursos renovables con propiedades comparables a los polímeros sintéticos [1, 2, 3]. El PLA, es un biopolímero proveniente de materias primas agrícolas renovables, y debido a sus propiedades mecánicas, facilidad de procesado, y a que además es biodegradable, está considerado como uno de los más prometedores. Sin embargo, entre las desventajas del PLA, se pueden citar su fragilidad, baja resistencia al impacto y estabilidad termomecánica [1, 3]. Es por ello que el uso de las fibras naturales como refuerzo puede contribuir a superar algunas de



las desventajas del PLA. Las fibras naturales presentan propiedades que las hacen atractivas, tales como baja densidad, bajo coste, fácil procesamiento, excelente resistencia, alto módulo específico y reciclabilidad. No obstante, las principales desventajas que presentan las fibras lignocelulósicas en composites son la baja compatibilidad y la pobre adhesión entre la fibra hidrófila y la matriz hidrófoba [1, 2, 3]. Es por ello que, la superficie de las fibras tiene que ser modificada en la literatura y se han propuesto diversos tratamientos [4, 5]. En este trabajo, las fibras de sisal fueron sometidas a un tratamiento alcalino, a un tratamiento con un agente de acoplamiento de silano y a la combinación de ambos tratamientos, y se estudiaron las propiedades mecánicas de las fibras de sisal, tanto tratadas como sin tratar. Se determinaron las propiedades mecánicas y se analizó la superficie de fractura de la matriz y de los composites mediante microscopia electrónica de barrido (SEM).

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Materiales

La matriz de PLA (IngeoTM, 2003D) utilizada en este trabajo fue suministrada en forma de pellet por NatureWorks LLC. Como refuerzo se utilizaron fibras de sisal, suministradas por Celulosa de Levante S.A. En el tratamiento superficial de las fibras se emplearon pellets de hidróxido sódico (Panreac) y 3-(2-aminoetilamino) propiltrimetoxisilano (Sigma-Aldrich) como agente de acoplamiento de silano.

2.2 Tratamientos superficiales

Con el objeto de mejorar la adhesión entre la fibra y la matriz, las fibras de sisal fueron sometidos a diferentes tratamientos superficiales. La Tabla 1 muestra los tratamientos aplicados, así como las condiciones de cada tratamiento.

Denominación	Tratamiento superficial	Condiciones
Silano	Agente de acoplamiento de silano	2% (v/v), pH 3-4; 3 h, T _{ambiente} , agitación mecánica; relación fibra:agente de silano 1:2 (w/v)
Álcali	Alcalino	7.5% (w/v) NaOH; 90 min a reflujo; relación fibra:solución NaOH 1:20 (w/v)
NaOH + silano	Primeramente alcalino y después agente de acoplamiento de silano	Las usadas en cada uno de los tratamientos anteriores

Tabla 1. Tratamientos superficiales aplicados y condiciones usadas

2.3. Preparación de los composites

Los composites fueron preparados en un mezclador interno Haake Rheomix 600 a una temperatura de 185 °C. Primeramente, se cargó el mezclador con el PLA y una vez fundido se añadieron las fibras, y posteriormente fueron mezcladas durante 5 min a 50 rpm. Se prepararon mezclas con un contenido de fibra de 20, 30 y 40% en masa, tanto tratadas como no. A continuación, las mezclas fueron pelletizadas y se obtuvieron probetas de hueso de perro (ASTM-D638-10) mediante moldeo por inyección en una miniinyectora Haake Minijet II. La temperatura seleccionada para el moldeo fue de 185 °C mientras que la temperatura del molde se mantuvo en 80 °C. Como referencia, la matriz de PLA se moldeó en las mismas condiciones.



2.4. Caracterización mecánica de las fibras de sisal y los composites

Las fibras fueron ensayadas en tracción en una máquina de ensayos mecánicos Minimat 2000 (Rheometric Scientific). Previamente a la realización de los ensayos, las fibras fueron montadas y encoladas con una gota de pegamento en un marco de papel siguiendo el procedimiento descrito por *Orue et al* [1]. Las fibras se ensayaron a cuatro longitudes distintas (5, 10, 20, 40 mm) realizando un mínimo de 10 ensayos por muestra a una velocidad de 1 mm/min. Los resultados obtenidos se ajustaron a una distribución de probabilidad de Weibull de dos parámetros (1):

$$F(\sigma) = \exp\left[\left(-\left(\frac{\sigma}{\sigma_0}\right)\right)\right]^{\alpha} \tag{1}$$

donde F(σ) es la probabilidad acumulada de fallo, σ es la tensión aplicada, σ_0 es el parámetro de escala y α es el parámetro de forma. Por otro lado, los ensayos de tracción de los composites fueron llevados a cabo usando la maquina Insight 10 con una célula de carga de 10 kN y una velocidad de deformación de 5 mm/min. Los valores de resistencia a tracción, módulo de Young y deformación a rotura fueron medidos con un video-extensómetro, ensayando un mínimo de 5 probetas por cada uno de los sistemas. La superficie de fractura se analizó mediante SEM en un equipo JEOL JSM-6400 con un voltaje de 20 kV. Todas las muestras se recubrieron con cromo usando el equipo metalizador Quorum Q150 TES.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Tabla 2 se resumen las propiedades mecánicas obtenidas a diferentes longitudes, tanto de las fibras tratadas como sin tratar. Se observa que la resistencia de las fibras disminuye al aumentar la longitud, debido a los defectos presentes en la estructura de las fibras. En la bibliografía se muestran resultados similares para las fibras de sisal y otras fibras lignocelulósicas [6, 7]. Las fibras álcali tratadas mostraron valores de resistencia a tracción y módulo inferiores a los de las fibras sin tratar. La eliminación de los componentes no-celulósicos podría crear huecos en la estructura interna de la fibra. La reducción observada en la resistencia y módulo es más acusada en aquellas fibras que tras ser alcalinizadas, fueron sometidas a un tratamiento con el agente de acoplamiento de silano. El ácido usado puede catalizar la rotura del enlace β -1,4-glucosídicos entre dos unidades de anhidroglucosa, debido a la mayor exposición de las cadenas de celulosa tras la eliminación de los compuestos no-celulósicos.

La Figura 1 a-c muestra las propiedades mecánicas de los composites en función del contenido y tipo de tratamiento superficial de la fibra. En los composites basados en fibras sin tratar, se observa una disminución de la resistencia a tracción con el contenido de fibra, lo que sugiere una pobre adhesión entre la fibra y la matriz [2, 8, 9]. En los composites basados en fibras tratadas, se observa un aumento de la resistencia con el contenido de fibra, lo cual hace pensar que la adhesión fue mejorada. Aún así, los composites basados en fibras silanizadas mostraron valores de resistencia inferiores a la matriz de PLA, lo que sugiere que las fibras no están actuando como refuerzo sino como carga. Pese a que la resistencia de las fibras tratadas, se observa que la resistencia de los composites basados en ambas fibras fue similar. Este hecho puede deberse a la mejora



sin tratar a diferentes longitudes							
Fibra	1.	σ	α	Módulo de	Deformación		
	ν ₀	\boldsymbol{U}_0		Young	a rotura		
	(mm)	(MPa)		(GPa)	(%)		
	5	366	2.9	9.5 ± 3.4	3.9 ± 1.3		
Circ tractory	10	352	2.2	10.5 ± 4.7	3.5 ± 0.7		
Sin tratar	20	345	2.0	12.2 ± 5.3	2.8 ± 0.5		
	40	325	1.6	12.4 ± 6.1	2.1 ± 0.5		
	5	341	1.9	6.4 ± 3.9	4.3 ± 1.0		
Silana	10	335	1.5	11.2 ± 4.9	2.8 ± 0.9		
Shano	20	298	2.0	13.9 ± 4.4	2.0 ± 0.5		
	40	213	2.8	9.5 ± 3.5	1.9 ± 0.5		
	5	352	2.9	5.0 ± 3.9	6.1 ± 2 8		
Á 1 1:	10	323	2.0	5.8 ± 2.9	6.1 ± 1.8		
Alcall	20	301	1.1	8.9 ± 4.2	4.2 ± 1.0		
	40	230	1.2	11.5 ± 7.2	2.7 ± 0.9		
NaOH + Silano	5	212	1.4	5.0 ± 3.7	5.4 ± 2.2		
	10	157	1.6	7.4 ± 3.9	4.4 ± 1.6		
	20	138	1.4	7.5 ± 3.8	3.3 ± 1.7		
	40	132	1.7	8.4 ± 2.8	2.9 ± 0.7		

Tabla 2. Propiedades mecánicas de las fibras tratadas y sin tratar a diferentes longitudes

de la adhesión fibra/matriz de las fibras tratadas con NaOH + silano. Los valores del módulo de Young y deformación a rotura de los composites se muestran en las Figura 1 b-c. El módulo de los composites aumentó al aumentar el contenido de fibras mientras la deformación a rotura disminuyó. La misma tendencia fue observada por otros autores para diferentes composites [2, 8, 9].



(a)





Fig. 1. Propiedades mecánicas de los composites basados en fibras de sisal (tratadas y sin tratar) y PLA. (a) Resistencia a la tracción, (b) módulo de Young y (c) deformación a rotura.



La Figura 2 a-e muestra la superficie de fractura del PLA y de los composites basados en fibras de sisal (tratadas y sin tratar). Se observa que la matriz muestra una superficie lisa y la fragilidad del PLA queda confirmada por la presencia de numerosas grietas en la superficie [10]. Las micrografías de SEM de los composites muestran una distribución homogénea de fibras en la matriz. En las imágenes de los composites basados en fibras no tratadas con NaOH se observan fibras extraídas, lo que sugiere una pobre adhesión entre la fibra y la matriz.











Fig. 2. Micrografías SEM de la matriz y composites con 30 wt% de fibra (x50). (a) PLA, (b) sin tratar, (c) silano, (d) álcali y (e) NaOH + silano

4. CONCLUSIONES

Los tratamientos de silano, álcali y NaOH + silano no contribuyeron a mejorar las propiedades mecánicas de las fibras de sisal. Pese a la eliminación de los constituyentes no-celulósicos, las fibras alcalinizadas presentaron valores de resistencia y módulo inferiores a las fibras sin tratar, debido a que se pudieron crear huecos en la estructura interna de fibras. La disminución en la resistencia y módulo fue más acentuada en aquellas fibras alcalinizadas que se trataron después con el agente de acoplamiento de silano. Esto puede deberse a que el tratamiento alcalino podría exponer más las cadenas de celulosa al ácido usado en el tratamiento de silano. Por otra parte, se observa que la resistencia a tracción de los composites basados en fibras sin tratar disminuyó con el aumento del contenido de fibra, sugiriendo una pobre adhesión fibra/matriz. Como consecuencia de los tratamientos superficiales, los composites basados en fibras tratadas



mostraron resistencias y módulos mayores, sugiriendo que la adhesión fue mejorada. A pesar de las diferencias observadas en las propiedades mecánicas de las fibras tratadas, los composites basados en fibras álcali y NaOH + silano mostraron propiedades mecánicas similares, pudiéndose atribuir a una mejora de adhesión fibra/matriz. Los ensayos de SEM muestran una distribución homogénea de las fibras dentro de la matriz. Sin embargo, las fibras no-alcalinizadas presentaron peor adhesión entre la fibra y la matriz.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer al Gobierno Vasco por la financiación recibida en el marco de los grupos consolidados (IT-776-13), asimismo al servicio SGIker Macroconducta-Mesoestructura-Nanotecnología (UPV/EHU, MICINN, GV/EJ, ERDF and ESF) por el soporte humano y técnico recibido.

6. REFERENCIAS

- ORUE, A. JAUREGI, A. PEÑA-RODRÍGUEZ, C. LABIDI, J. ECEIZA, A. ARBELAIZ, A. (2015). The effect of surface modifications on sisal fiber properties and sisal/poly (lactic acid) interface adhesion. *Composites Part B*, 73, pp. 132-138.
- ARBELAIZ, A. FERNÁNDEZ, B. RAMOS, J.A. RETEGI, A. LLANO-PONTE, R. MONDRAGON, I. (2005). Mechanical properties of short flax fiber bundle/polypropylene composites: influence of matrix/ fiber modification, fiber content, water uptake and recycling. *Compos. Sci. Technol.*, 65 (10), pp. 1582-1592.
- LU, T. LIU, S. JIANG, M. XU, X. WANG, Y. WANG, Z. GOU, J. HUI, D. ZHOU, Z. (2014). Effects of modifications of bamboo cellulose fibers on the improved mechanical properties of cellulose reinforced poly (lactic acid) composites. *Composites Part B*, 62, pp. 191-197.
- ARBELAIZ, A. CANTERO, G. FERNÁNDEZ, B. GAÑAN, P. KENNY J.M. MONDRAGON, I. (2005). Flax fiber surface modifications: effect on fiber physico mechanical and flax/polypropylene interface properties. *Polym. Compos.*, 26, pp. 324-332.
- Sreekumar, P.A. Thomas, S.P. Saiter, J.M. Joseph, K. Unnikrishnan, G. Thomas, S. (2009). Effect of fiber surface modification on the mechanical and water absorption characteristics of sisal/polyester composites fabricated by resin transfer molding. *Composites Part A*, 40, pp. 1777-1784.
- 6. MUKHERJEE, P.S. SATYANARAYANA, K.G. (1984). Structure and properties of some vegetable fibres. Part 1: Sisal fibre. J. Mater. Sci., 19, pp. 3925-3934.
- NECHWATAL, A. MIECK, K.P. REUβMANN, T. (2003). Developments in the characterization of natural fibre properties and in the use of natural fibres for composites. *Compos. Sci. Technol.*, 63, pp. 1273-1279.
- 8. LEE, S.H. WANG, S. (2006). Biodegradable polymers/bamboo fiber biocomposites with bio-based coupling agent. *Composites Part A*, *37*, *pp. 80-91*
- 9. SUJARITJUN, W. UAWONGSUWAN, P. PIVSA-ART, W. HAMADA, H. (2013). Mechanical property of surface modified natural fiber reinforced PLA biocomposites. *Energy Procedia*, *34*, *pp*. 664-672
- 10. TAWAKKAL, I. CRAN, M. BIGGER, S. (2014). Effect of kenaf fibre loading and thymol concentration on the mechanical and termal properties of PLA/kenaf/thymol composites. *Ind. Crop. Prod.*, *61*, *pp.* 74-83.



Obtención de compósitos Biomédicos de Poli(Épsilon Caprolactona), Nanohidroxiapatita y alúmina por Electrohilado

S. Y. Reyes-López, N. Vargas-Martínez, L. Carrillo-Olivas, A. I. Molina-Lugo Instituto de Ciencias Biomédicas, Universidad Autónoma de Ciudad Juárez.

RESUMEN

Los biopolímeros, se han venido presentando como una gran solución a la conservación del medio ambiente y el desarrollo de nuevas aplicaciones, principalmente que recaen en una aplicación biomédica. La poli épsilon-caprolactona (PCL) es un biopoliéster alifático lineal y se obtiene a partir de la ε -caprolactona. La biocompatibilidad de PCL por sí misma es adecuada, sin embargo su bioactividad no es suficiente para muchas aplicaciones. Su copolimerización con otros polímeros y combinación con partículas bioactivas tales como hidroxiapatita (HA) pueden mejorar su bioactividad. Por tanto, en este proyecto de investigación se sintetiza y caracteriza un composito de PCL-HANPs-AlNPs, con mayor bioactividad y con propiedades mecánicas reforzadas, debida a la adición de nanopartículas de hidroxiapatita (HANPs) y de nanopartículas de alúmina (AlNps=Al₂O₃). El material compuesto obtenido se propone para un potencial uso como material de soporte biomédico modificando distintos parámetros de procesamiento de la técnica de electrohilado. Las Fibras de PCL-HANPs-AlNPs se obtuvieron con un voltaje aplicado entre 12 y 16 kV. Las nanofibras son uniformes sin defectos y presentan un diámetro promedio aproximado de una micra con partículas de hidroxiapatita y alúmina embebidas en el interior de las fibras.

PALABRAS CLAVE: Alúmina, Hidroxiapatita, soporte biomédico, electrohilado.

1. INTRODUCCIÓN

La nanomedicina ha avanzado en el campo de los biomateriales con el fin de incrementar la calidad de vida de las personas, estos pueden ser compuestos de diversos materiales pero todos deben cumplir con el requisito de ser biocompatibles, resistentes y funcionales. El óxido de aluminio o alúmina (α -Al₂O₃), es un cerámico sólido, blanco, altamente estable y químicamente inerte. Sus propiedades dependen del arreglo atómico de sus celdas unitarias. Generalmente los números de coordinación formados son 4 y 6 por lo que existen dos formas geométricas posibles, tetraédrica y octaédrica. Las propiedades mecánicas que destacan en este cerámico son: alta dureza, conductividad térmica, alto módulo elástico, aislamiento eléctrico y coeficiente de expansión térmica, sin embargo su resistencia a la fractura es baja [1].Además de dichas características, la α -Al₂O₃, es bioinerte ya que presenta una mínima alteración física y química *in vivo*. Esto ha permitido su utilización en los últimos 30 años para prótesis dentales y de cabeza de fémur [2]. Por su parte, la (1, 7)-poli oxepan-2-ona o poli-épsilon-



caprolactona (PCL) es un poliéster alifático, semicristalino e hidrofóbico, posee baja viscosidad y gran flexibilidad, y su peso molecular va desde los 3000 a 80000 g/mol, Otra característica apreciable es su biocompatibilidad, debido a que su estructura puede asemejar la matriz extracelular de tejidos vivos, conjuntamente es bioreabsorbible puesto que su degradación ocurre lentamente mediante reabsorción y excreción. Entre sus aplicaciones se incluyen suturas, sistemas de liberación de drogas, catéteres para sangre y envasado de fármacos [3].

Actualmente se utilizan diversas técnicas que permiten la fabricación de materiales nanoestructurados. En fechas recientes, el electrohilado ha destacado como una técnica de gran potencial para la manipulación de una gran variedad de materiales a escalas nanométricas. La formación de dichas estructuras se logra a partir del paso de una solución polimérica por un campo eléctrico, lo cual permite transformar un chorro de solución polimérica en miles de gotas dispersas que finalmente se convierten en nanofibras por diferencia de cargas. Distintos parámetros pueden afectar la síntesis de nanofibras por electrohilado, sin embargo pueden ser englobados en 5: temperatura, concentración de la solución, voltaje aplicado, velocidad de invección y distancia de recolección [4]. Por ello en la presente investigación se propone el uso de nanofibras obtenidas por la técnica de electrohilado hechas con Policaprolactona (PCL), Hidroxiapatita (HA) y α-Alúmina (Al₂O₃), compuestos que por separado no son tóxicos, biocompatibles y podrían utilizarse para la regeneración o sustitución de tejido óseo. Las fibras se elaboraron y se caracterizaron por microscopia óptica y electrónica. Se evaluó si las fibras tienen efecto genotóxico mediante el ensavo Cometa en linfocitos de sangre periférica humana (LPH) y el efecto citotóxico por medio de un ELISA midiendo los niveles de TNF α en el suero de la misma sangre. Los resultados de este estudio muestran que la fibra no tiene efectos genotóxicos ni citotóxicos en los LPH.

2. DESCRIPCIÓN DEL MÉTODO

2.1 Síntesis de polvos de alúmina y hidroxiapatita

Para la síntesis del precursor metalorgánico de alumina se utilizó una relación estequiométrica de ácido fórmico: aluminio de 1:1.5 *según Reyes* [5,6]. Primeramente se corta una lámina de aluminio en cuadros pequeños, en segunda instancia se lavan con agua destilada para retirar las impurezas. Posteriormente el aluminio se sumerge en una solución mercúrica etanolica para activar el aluminio, después se retira el aluminio de la solución del catalizador, y finalmente se agrega el ácido fórmico concentrado (HCOOH), manteniendo agitación constante la reacción a una temperatura de 60 °C.

Para la síntesis de la HA se utilizó nitrato de calcio tetrahidradato, fosfato de amonio e hidróxido de amonio. La reacción se llevó a cabo por medio de precipitación en medio básico, una vez sintetizada la Hidroxiapatita se dejó reposando a temperatura ambiente después se realizaron los procesos de lavado, secado, molienda y suspensión de partículas.

2.2 Ruta de obtención de fibras

Se prepararon soluciones de PCL al 8 y 10% (P/V) disolviendo pellets de PCL en acetona mediante agitación magnética. Los polvos de alúmina (α -Al₂O₃) y hidroxiapatita (HA) se agregaron a las soluciones poco a poco hasta saturarlas. Posteriormente la mezcla se agitó mediante un ultrasonicador para asegurar su homogeneidad. Las soluciones PCL/ α -Al₂O₃/HA se sometieron al proceso de



electrohilado bajo distintas condiciones de velocidad de inyección, voltaje y distancia, modificadas a partir de las condiciones atmosféricas.

2.3 Caracterización por espectroscopía infrarroja (IR) y análisis térmico (ATG y ATD)

Se realiza la caracterización por espectroscopía infrarroja, en un espectrómetro Brucker Alpha-Platinum-ATR, mediante la técnica de reflexión total atenuada (ATR), con un cristal de diamante, con 32 barridos de 400 a 4000 cm⁻¹ y a una resolución de 4 cm⁻¹. Para el análisis térmico se colocan 40 mg de las fibras en un crisol de alúmina a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min, en un rango de 25 a 1200 °C y con un flujo de nitrógeno de 100 cm³/min, para la obtención del térmograma de comportamiento térmico en un equipo calorimétrico (marca SDT y modelo Q-600).

2.4 Caracterización por microscopía electrónica de barrido (MEB)

Se realiza el análisis topográfico, morfológico y composicional de 50 mg del material en un microscopio electrónico de barrido (marca JEOL y modelo JEOL-JSM-7600F) utilizando el detector Labe (Low angle baskater electron) y utilizando 15 kV.

2.5 Caracterización Genotóxica y Citóxica

Se realizaron tratamientos con diferentes concentraciones de la nanofibra a los LPH por 2, 4 y 24 hrs de exposición a 37°C. Se realizaron geles con agarosa normal (1%) y con linfocitos, se agregó 90 µl de agarosa LMPA 0.5 % Gibco a 37 °C. Se colocaron en una solución de lisis final (2.5 M de NaCl, 100 mM de EDTA, 10 mM de Trisma-base pH 10), aforada a 100 ml con 1 % Tritón-X y 10 % DMSO10% por 1 h. Posteriormente, se pusieron en la cámara de electroforesis y se cubrieron con amortiguador alcalino frío [NaOH (300 mM) + 1 mM de EDTA] a pH 13.0 por 20 min, la electroforesis fue a 300 mA y 25 Volts durante 20 minutos. Después se lavaron con amortiguador neutralizante Tris (0.4 M pH= 7.5) por 5 min y fijados con etanol absoluto frío por 10 min. En cuanto al efecto inmunotóxico se aisló el suero sanguíneo de todos los lotes experimentales y se usaron 100 µl para detectar los niveles de TNF- α .

3. ANALISIS Y DISCUCIÓN DE RESULTADOS

Síntesis de polvos de α-alúmina e hidroxiapatita

Al calcinar el precursor metaloorgánico formiato de alumino a las diferentes temperaturas mencionadas se obtuvieron distintas fases de alúmina hasta llegar a la fase más estable, los polvos correspondientes a la α -Al₂O₃ eran finos y de color blanco mate. En la figura 1, correspondiente a espectroscopia infrarroja, se observa la modificación y pérdida gradual de los grupos funcionales característicos del formiato de aluminio, (O₂CH)n, y agua hasta la generación del óxido de aluminio. La transformación de fases inicia entre los 270 y 400 °C y culmina con la formación de la fase alfa pura a los 1050-1100 °C.

La espectroscopia infrarroja de la hidroxiapatita muestra dentro la región de longitud de onda 3500 a 3000 cm⁻¹, las bandas de estiramiento de los grupos OH. En las longitudes 1300 a 1100 cm⁻¹ se aprecian las vibraciones de los grupos CO₃, y finalmente en la región de las longitudes de onda de 1000 a 900 cm⁻¹ se observan las bandas de los enlaces PO_4 por estiramiento asimétrico.



El análisis por espectroscopia infrarroja de las fibras electrohiladas de PCL, muestra que las bandas más características se presentan a 2949 cm⁻¹ para los grupos metileno en vibración asimétrica; a 2865 cm⁻¹ para los grupos metileno con vibración simétrica; a 1727 cm⁻¹ para el grupo carbonilo; a 1293 cm⁻¹ para los enlaces carbono-oxígeno (C-O) y carbono-carbono (C-C); a 1240 cm⁻¹ para los enlaces carbono-oxígeno-carbono (C-O-C) con vibración asimétrica; a 1190 cm⁻¹ para los enlaces oxígeno-carbono-oxígeno (O-C-O) con vibración simétrica y a 1157 cm⁻¹ para los enlaces carbono-oxígeno que se encuentran en la región cristalina del polímero.



Fig. 1. Espectros de infrarrojo para tratamiento térmico del formiato de aluminio a 1100 °C.

En la Figuras 2 y 3 se pueden observar nanofibras de PCL al 8 % con HA al 6 % y Al_2O_3 al 1 %. Se puede apreciar cómo se distribuye la HA y Al_2O_3 a lo largo de la fibra de PCL.



Fig. 2. Micrografías MEB de PCL al 8% con HA al 6% y Al_2O_3 al 1% en diferentes aumentos (Zona 1).




Fig. 3. Micrografías MEB de PCL al 8 % con HA al 6 % y Al_2O_3 al 1 % en diferentes aumentos (Zona 2).

La respuesta genotóxica de los linfocitos en sangre periférica a las 24 horas de exposición ante los diferentes tratamientos (Figura 4) de las nanofibras no es diferente del testigo negativo con excepción de los tratamientos de PCL10%-Al₂O₃2.5% correspondientes a 500 μ g/ml (26 %) y 1000 μ g/ml (28 %) y la Bleomicina a 2.5 μ l/ml (15 %) de acuerdo al ANOVA de un factor con una prueba de comparación múltiple Newman-Keuls (P 0.05).

4. CONCLUSIONES

El análisis de espectroscopia infrarroja y de microscopia electrónica demuestra que se logró exitosamente la síntesis de las nanopartículas de HA y Al_2O_3 y la obtención de fibras de PCL-alúmina-HA

El porcentaje de ADN dañado fue menor significativamente que el testigo negativo, en los tratamientos de 200 μ g/ml de nanofibras de PCL, 500 y 1000 μ g/ml de PCL8%-HA6%, 1000 μ g/ml de PCL10%-Al₂O₃2.5% y los de 200 y 1000 μ g/ml de fibras de PCL8%-HA6%-Al₂O₃1%, por lo tanto el porcentaje de ADN dañado es más influenciado por el periodo de exposición a las fibras en todos los casos.



Los materiales utilizados para elaborar las fibras liberan especies reactivas de oxigeno que provocan daño indirecto a los linfocitos, sin embargo muestra ser transitorio y poco significativo, por lo que se asume que es un material viable debido a que las fibras que presentaron ligera genotoxicidad (PCL10%-Al₂O₃2.5%) reparan el daño a las 24 horas de exposición.



Fig. 4. Frecuencia de cometas presentes en linfocitos de sangre periférica a las 24 horas de exposición ante los diferentes tratamientos.

REFERENCIAS

- 1. ACCHAR Y SEGADÃES. (2009). Properties of sintered alumina reinforced with niobium carbide. *Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 27, pp. 427–430.
- 2. SASTRE, AZA, SAN ROMÁN. (2000). Biocerámicos. Programa Iberoamericano de Ciencia y Tecnología para el desarrollo. Faenza Editrice Iberica S.L. Italia.
- 3. VERT, LI, SPENLEHAUER, GUERIN. (1992).Bioresorbability and biocompatibility of aliphatic polyesters. *J Mater Sci Mater Med3*, pp 432–46.
- 4. NAM, JIN. (2006). Electrospun polycaprolactone scaffolds under strain and their application in cartilage tissue engineering.
- 5. REYES, SERRATO, SUGITA. (2006). Low-temperature formation of alpha alumina powders via metal organic synthesis. *Adv. In Tech. of Mat. Proc. J.*, 8 pp. 55-62.
- 6. REYES, S. ET AL (2013). Analysis of the phase transformation of aluminum formate to α-alumina by Raman and infrared spectroscopy, *J. Ceram. Procs. Res. Vol.* 14, No. 5, pp. 627-631.



Materiales compuestos biodegradables basados en PLA/Magnesio para aplicaciones biomédicas

<u>S.C. Cifuentes</u>^{1,2}, R. Benavente², M. Lieblich¹, J.L. González-Carrasco^{1,3}, L. Saldaña^{3,4}, V. Lorenzo⁵

- 1. Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas CENIM-CSIC, Madrid, España.
- 2. Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros ICTP-CSIC, Madrid, España.
- 3. Centro de Investigación Biomédica en Red de Bioingeniería, Biomateriales y Nanomedicina CIBER-BBN, España.
- 4. Hospital Universitario La Paz-IdiPAZ Madrid, España.
- "Polímeros, Caracterización y Aplicaciones", UPM, España (U.A. del ICTP-CSIC).

sccifuentesc@cenim.csic.es

RESUMEN

En este trabajo se presenta el estudio realizado en una nueva generación de biomateriales compuestos basados en matriz de ácido poliláctico reforzado con partículas de base Mg, PLA/Mg. Los resultados indican que este tipo de materiales tienen propiedades adecuadas para aplicaciones en prótesis biodegradables y que su fabricación es viable mediante técnicas industriales habituales. Mediante el refuerzo con Mg, las propiedades mecánicas se incrementan hasta llegar a los valores de resistencia del hueso cortical. Además, los ensayos *in vitro* indican que el Mg induce un aumento en la viabilidad de células madre mesenquimales respecto al polímero monolítico y que el polímero ejerce un efecto protector sobre las partículas de Mg de modo que regula su degradación.

PALABRAS CLAVE: Biomaterial, biodegradabilidad, prótesis temporales, polímero/magnesio.

1. INTRODUCCIÓN

Las prótesis convencionales usadas para osteosíntesis (placas, tornillos, clavos intramedulares, grapas espinales,...) [1,2] y para *stents* (coronarios, esofágicos,...) [3,4] son en una gran mayoría metálicas (acero inoxidable 316LVM, Ti y sus aleaciones, NiTi,...), pues así se consigue combinar buenas propiedades mecánicas con alta resistencia a la corrosión y alta biocompatibilidad. Sin embargo, al ser implantes no degradables presentan serias desventajas: necesidad de segunda intervención, liberación de iones perjudiciales, apantallamiento de cargas, hipersensibilidad a algunos metales, carcinogénesis química, infección, restenosis, etc. Además, en pacientes pediátricos su uso está limitado a un corto periodo de tiempo para que no interfieran con el crecimiento.



Para solventar estos problemas, se recurre a materiales biodegradables y biorreabsorbibles. Estos deben ser completamente metabolizados por el cuerpo humano e ir perdiendo sus propiedades al tiempo que se va regenerando el tejido dañado. La demanda de implantes biodegradables está aumentando debido al ritmo de vida más activo (deportes, accidentes) y al envejecimiento de la población (enfermedades coronarias, etc.) [5,6]. En la actualidad existen algunas prótesis temporales de base polimérica [7] (aprobadas por la FDA para su uso clínico) de las cuales se dan algunos ejemplos en la Figura 1, pero presentan tres problemas principales: bajas propiedades mecánicas, largos tiempos de degradación y cierta toxicidad de los productos degradados [8,9]. Estas limitaciones restringen sus aplicaciones a casos muy concretos donde solo se necesita que soporten cargas bajas.



Fig. 1. Izquierda: Tornillo interferencial hecho de copolímero de ácido L-láctico y ácido glicólico. Centro: Placa de estabilización de una mezcla de ácidos polilácticos. Derecha: *Stent* esofágico de polidioxanona.

El magnesio, por su lado, podría ser un excelente candidato metálico para implantes reabsorbibles pues es bien sabido que sus iones incentivan la regeneración del hueso y tienen propiedades bactericidas. Sin embargo, su aplicación no es todavía viable [10,11] debido a que su velocidad de degradación es demasiado alta y el material pierde propiedades antes de que le dé tiempo al tejido a regenerarse. Sumado a esto, al reaccionar con el medio fisiológico, el Mg produce grandes cantidades de hidrógeno gaseoso (1 g de Mg = 1 L de hidrógeno) que forma burbujas alrededor del implante, comprometiendo su estabilidad. Además, su corrosión genera incrementos sustanciales en el pH fisiológico que a su vez compromete aún más la regeneración del tejido. En la actualidad, son numerosos los esfuerzos que se están haciendo para disminuir su velocidad de degradación y aumentar sus propiedades mecánicas [12, 13, 14, 15]. Desafortunadamente esto se está consiguiendo a partir de la introducción de elementos de aleación que podrían plantear problemas de biocompatibilidad.

En este sentido, los materiales compuestos formados mediante combinación de una matriz de polímero biocompatible reforzada con partículas de magnesio metálico, desarrollados en estos últimos años [16, 17, 18], tendrían ventajas frente a los componentes monolíticos, entre ellas: mayor resistencia mecánica que la del polímero, debido al efecto reforzante del metal, y menor velocidad de degradación que la del Mg, debido a que el polímero actuaría como barrera protectora.

En este trabajo se presentan los estudios realizados en esta nueva generación de materiales compuestos basados en matriz de ácido poliláctico reforzado con partículas de base Mg, PLA/Mg. En concreto, se exponen resultados sobre sus propiedades mecánicas, su degradabilidad y su biocompatibilidad *in vitro*.



2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Los materiales empleados para este estudio fueron ácido poli-D-L-láctico (PLDA) para la matriz y partículas de Mg para el refuerzo. Las partículas de Mg eran irregulares de pureza comercial y tamaño <50 μ m. Los porcentajes de refuerzo en masa utilizados fueron de 1 y 10%. Los materiales compuestos se obtuvieron mediante extrusión y moldeado por compresión.

Las propiedades mecánicas a compresión se evaluaron sobre probetas cilíndricas de 6 mm de diámetro y 9 mm de altura. El ensayo de compresión se hizo a varias velocidades $(0.5 \times 10^{-3}, 5 \times 10^{-3}, 50 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1})$ con el fin de determinar la dependencia de los materiales con la velocidad de deformación.

La cinética de degradación de los materiales se estudió por triplicado durante 28 días. Se hicieron estudios de liberación de hidrógeno en una solución de PBS.

La biocompatibilidad *in vitro* de los materiales se evaluó empleando células madre mesenquimales. Las células se sembraron sobre discos de material de 12 mm de diámetro y 2 mm de espesor y se incubaron durante 1, 7 y 14 días. La viabilidad celular se cuantificó empleando métodos bioquímicos no invasivos (AlamarBlue).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Como se puede observar en la Figura 2, los materiales compuestos polímero/Mg presentan una mayor resistencia a compresión que el polímero monolítico. En todos los casos, la resistencia a la compresión aumenta con la velocidad de deformación. El incremento en la resistencia respecto a la velocidad de deformación es mayor en los materiales compuestos. La resistencia a compresión de los materiales compuestos se encuentra dentro de los valores de resistencia del hueso cortical (100 – 130 MPa).



Fig. 2. Resistencia mecánica a compresión versus velocidad de deformación



La cinética de liberación de hidrógeno del material reforzado con 10% en masa de partículas de Mg se presenta en la Figura 3. Los resultados muestran que la liberación de hidrógeno queda regulada a una tasa de 0.24 ml/cm²/día. Teniendo en cuenta los valores obtenidos por *Song* [19] en magnesio monolítico, con una tasa de liberación de hidrógeno de 26 ml/cm²/día, los resultados de la cinética de liberación de hidrógeno obtenidos con el material compuesto PLDA10Mg son más que alentadores y evidencian que la matriz polimérica efectivamente controla la degradación de las partículas de magnesio que contiene.



Fig. 3. Liberación de hidrógeno

Los resultados de los ensayos *in vitro*, presentados en la Figura 4, indican que las células madre mesenquimales se adhieren y crecen sobre todos los materiales ensayados. Las partículas reforzantes de Mg inducen un aumento en la viabilidad de células cultivadas sobre el material compuesto durante 14 días, en comparación con células cultivadas sobre el polímero monolítico.



Fig. 4. Viabilidad celular sobre el PLA/Mg



3. CONCLUSIONES

El material compuesto basado en PLA/Mg tiene propiedades adecuadas para aplicaciones en prótesis biodegradables y su fabricación es viable mediante técnicas industriales habituales.

Cuando el Mg se combina con la matriz polimérica, las desventajas de cada material se ven mitigadas por las ventajas del otro. Así, la presencia de Mg mejora las propiedades mecánicas e induce un aumento en la viabilidad de células madre mesenquimales respecto al polímero monolítico, mientras que el polímero regula la degradación del magnesio.

AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer la financiación de los proyectos MAT2012-37736-C05-01 y MAT2012-37736-C05 (MINECO). S.C. Cifuentes agradece la beca JAE-I3P (CSIC) financiada con fondos sociales europeos. Se agradece especialmente a Amalia San Román y Jesús Chao (CENIM-CSIC) por su asistencia técnica y científica.

REFERENCIAS

- 1. ACERO, J., CALDERÓN J., VERDAGUER J.J., CONCEJO C. and SOMACARRERA M.L (1999). The behaviour of titanium as a biomaterial: microscopy study of plates and surrounding tissues in facial osteosynthesis. J. Cranio. Maxill. Surg., 27(2), pp. 117 - 123.
- 2. MANTRIPRAGADA, V.P., LECKA-CZERNIK, B., EBRAHEIM, N.A., JAYASURIYA, A.C. (2013) An overview of recent advances in designing orthopedic and craniofacial implants. J. Biomed. Mater. Res. A, 101(11) pp. 3349 3364.
- DUDA, S.H, WISKIRCHEN, J., TEPE, G., BITZER M., KAULICH, T., STOECKEL, D. AND CLAUSSEN, C.D (2000). Physical properties of endovascular stents: An experimental comparison. J. Vasc. Interv. Radiol., (11), pp. 645 – 654.
- 4. COLOMBO, A. and KARVOUNI, E. (2000). Biodegradable Stents: "Fulfilling the Mission and Stepping Away". *Circulation., 102, pp. 371 373.*
- 5. European Cardiovascular Disease Statistics (2012). Edition. European Heart Network and European Society of Cardiology, September.
- 6. WRIGHT, S. (1999). Global Orthopaedic Markets. Bridging the Divide, *en Business Insights. Healthcare*. (Ed. MBA Group Limited).
- TAN L., YU, X., WAN, P., YANG, K. (2013). Biodegradable Materials for Bone Repairs: A review. J. Mater. Sci. Technol, 29(6), pp. 503 – 513.
- MA, P.X. and CHOI, J.W. (2001). Biodegradable Polymer Scaffolds with Well-Defined Interconnected Spherical Pore Network. *Tissue Engineering, Feb(7), pp. 23* - 33.
- ZHAO, F., YIN, Y., LU, W.W., LEONG, J.C., ZHANG, W., ZHANG, J., ZHANG, M., YAO, K. (2002). Preparation and histological evaluation of biomimetic threedimensional hydroxyapatite/chitosan-gelatin network composite scaffolds. *Biomaterials*, 23, pp. 3227 – 3234.



- 10. McBRIDE, E.D. (1938). Absorbable metal in bone surgery. J. Am. Med. Assoc., 111(27), pp. 2464 2467.
- 11. WILLIAMS, D. (2006). New interests in magnesium. *Med. Device. Technol. 17, pp.* 9–10.
- WITTE, F., KAESE, V., HAFERKAMP, H., SWITZER, E., MEYER-LINDENBERG, A., WIRTH, C.J., WINDHAGEN, H. (2005). In vivo corrosion of four magnesium alloys and the associated bone response. *Biomaterials*, 26(17), pp. 3557 – 3563.
- 13. STAIGER, M.P., PIETAK, A.M., HUADMAI, J., DIAS, G. (2006). Magnesium and its alloys as orthopaedic biomaterials: A review. *Biomaterials*, 27, pp. 1728 1734.
- MUELLER, W., NASCIMENTO, M.L., FERNÁNDEZ-LORENZO, M. (2010) Critical discussion of the results from different corrosion studies of Mg and Mg alloys for biomaterial applications. *Acta Biomater*, 6, pp. 1749 – 1755.
- 15. YANG, W., ZAHNAG, J., LIU, J., XUE, Y. (2006). Effect of long-term intake of Y³⁺ in drinking water on gene expression in brains of rats. *J. Rare Earths, 24, pp.* 369 373.
- 16. PATENTE: Material compuesto de polímero con partículas de magnesio para aplicaciones biomédicas. PCT/ES11/070440
- CIFUENTES, S.C., FRUTOS, E., GONZÁLEZ-CARRASCO, J.L., MUÑOZ, M., MULTIGNER, M., CHAO, J., BENAVENTE, R., LIEBLICH, M. (2012). Novel PLLA/magnesium composite for orthopaedic applications: A proof of concept. *Materials Letters*, 74, pp. 239 – 242.
- 18. CIFUENTES, S.C., BENAVENTE, R., GONZÁLEZ-CARRASCO, J.L. (2014). ¿Compromete el magnesio la procesabilidad a elevada temperatura de nuevos materiales compuestos biodegradables y biorreabsorbibles de plla/Mg? *Rev Metal Madrid*, 50(2):e011
- 19. SONG, G. (2007). Control of biodegradation of biocompatible magnesium alloys. *Corros. Sci.*, 49(4), pp. 1696 1701.



Desarrollo de fibras compuestas en base a mezclas de PLA-PHB plastificadas mediante electrospinning

M.P. Arrieta¹, L. Peponi¹, I. Navarro-Baena², J. López Martínez³, J.M. Kenny¹

- 1. Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros, CSIC, España.
- 2. University of Perugia, Terni, Strada di Pentima 4 05100, Italy.
- Instituto de Tecnología de Materiales, Universitat Politècnica de València, España.

marina.arrieta@gmail.com

RESUMEN

El poli(ácido láctico) (PLA) y poli(hidroxibutirato) (PHB) son plásticos biobasados, biocompatibles y biodegradables que han cobrado especial interés en los últimos años en diversas aplicaciones, principalmente en aplicaciones biomédicas y el sector del embalaje. Sin embargo, el PLA y el PHB presentan algunas limitaciones en cuanto a sus propiedades mecánicas y térmicas, las cuales pueden ser mejoradas mediante la adición de otras partículas como nanocristales de celulosa, chitosano y catequina, entre otras.

En el presente trabajo se desarrollaron fibras biopoliméricas compuestas mediante la técnica de "electrospinning" o electrohilado con el principal objetivo de desarrollar matrices multifuncionales con propiedades térmicas y mecánicas mejoradas. Para ello se electrohilaron nanocomposites de PLA-PHB plastificadas con ATBC y se estudió la influencia de las nanocargas en las características estructurales de las fibras obtenidas, las propiedades mecánicas y térmicas. Los resultados obtenidos demostraron el potencial de los bionanocomposites de PLA-PHB para producir materiales multifuncionales novedosos biocompatibles y biodegradables de interés en aplicaciones biomédicas y del sector del envasado.

PALABRAS CLAVE: Electrospinning, biocomposites, poli(ácido láctico), poli(hidroxibutirato)

1. INTRODUCCIÓN

El poli(ácido láctico) (PLA) es uno de los polímeros biocompatibles y biodegradables más investigados y más usados en la actualidad en diversas aplicaciones, principalmente en aplicaciones biomédicas y el sector del embalaje. Sin embargo, el PLA presenta algunas limitaciones en cuanto a sus propiedades mecánicas y térmicas [1]. El poli(hidroxibutirato) (PHB) es el miembro más común de los polihidroxialcanoatos (PHAs), los cuales son poliésteres termoplásticos de alto peso molecular que se producen por síntesis bacteriana [2]. El PHB es un polímero semicristalino, con un alto grado de cristalinidad y se ha encontrado que las mezclas de PLA-PHB mejoran las propiedades de tracción del PLA puro [1, 2]. La fragilidad inherente del PLA, el PHB y sus mezclas se puede mejorar mediante la adición de plastificantes. Se debe tener en



cuenta que la selección de los plastificantes está limitada tanto por los requisitos de buena miscibilidad con ambas matrices poliméricas y a su vez, teniendo en cuenta la aplicación final (e.j.: aplicaciones biomédicas, envases alimentarios, membranas, etc.), el plastificante no debe representar un riesgo de toxicidad para la salud y/o el medioambiente. En este sentido el citrato de acetil tri-n-butilo (ATBC) ha demostrado ser un eficiente plastificante tanto para el PLA [3], el PHB [4] como para sus mezclas (PLA-PHB 75:25) [1, 5]. Algunas propiedades de los polímeros, como las propiedades mecánicas y térmicas, pueden ser mejoradas mediante el desarrollo de materiales compuestos o composites. De esta manera, adicionando una pequeña proporción de otras partículas, se pueden ajustar algunas propiedades deseadas de las mezclas de PLA-PHB plastificadas [6].

La técnica de "electrospinning" o electrohilado ha demostrado recientemente su potencial para desarrollar micro y nanofibras poliméricas largas y continuas, a partir de disoluciones de polímeros sometidas a un campo eléctrico. Variando tanto las propiedades de la solución (viscosidad, conductividad y la tensión superficial) como las variables de proceso de electrospinning (voltaje aplicado, flujo y distancia de trabajo) se pueden obtener matrices multifuncionales de fibras con dimensiones desde micro a nanométricas [7].

Con el objetivo de desarrollar matrices multifuncionales biobasadas y biodegradables con propiedades mecánicas mejoradas basadas en mezclas de PLA-PHB, se electrohilaron soluciones de PLA-PHB (75:25) plastificadas con un 15 wt% de ATBC y adicionadas con un 1 wt% y 5 wt% de chitosano, catequina y nanocristales de celulosa. Se estudió la influencia de las partículas de chitosano, catequina y nanocristales de celulosa en el proceso de electrohilado, en las características estructurales de las fibras obtenidas y en las propiedades mecánicas y térmicas de las matrices plastificadas multifuncionales obtenidas.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1 Polímeros y plastificantes

El PLA en formato de pellet (PLA 3051, Mn=110.000 Da, 2 wt% D-isomero) fue suministrado por NatureWorks (USA). El PHB en formato de pellet (PHB P226, Mw= 426.000 Da) fue suministrado por Biomer (Alemania). El ATBC (Mw= 402 g/mol, 98% de pureza), el chitosano, la catequina (Mw= 290,27 g/mol) y la celulosa microcristalina para la obtención de los nanocristales de celulosa (NCC) (tamaño de poro 20 μ m) fueron suministrados por Sigma Aldrich (Móstoles, Madrid España). En la Figura 1 se muestran las estructuras moleculares de los componentes utilizados.

2.2 Preparación de las muestras

En la Tabla 1 se muestran todas las formulaciones obtenidas, su proporción de polímeros y plastificantes, así como las abreviaturas utilizadas en el presente estudio. Para la preparación de las fibras compuestas se prepararon disoluciones de polímeros y sus composites al 8 wt%. Para ello se disolvieron las mezclas en una mezcla de cloroformo:dimetilformamida (80:20) (C:DMF). Las fibras poliméricas se obtuvieron mediante el proceso de electrohilado mediante el uso de un equipo de "electrospinning" de configuración vertical equipado con dos agujas concéntricas (Electrospinner Y flow 2.2.D-XXX). Las soluciones de polímero fluyeron a través de la aguja interior y la misma mezcla de disolvente C:DMF fluyó a través de la aguja exterior. Los voltajes



positivos y negativos aplicados se fijaron en 10,8 y -10,8 kV. Tanto el flujo de polímero como el flujo de disolvente se fijaron en 1,0 ml / h. Las matrices se recogieron en forma de membrana no tejida en un colector situado a 140 mm de la aguja.



Fig. 1. a) Unidad repetitiva del PLA, b) unidad repetitiva del PHB, c) estructura química del ATBC, d) chitosano, e) catequina y f) estructura química de la celulosa y unidad repetitiva de la celobiosa

Formulación	PLA (wt%)	PHB (wt%)	ATBC (wt%)	Chi (wt%)	Cat (wt%)	NCC (wt%)
PLA-PHB	75	25	-	-	-	-
PLA-PHB-ATBC	63.75	21.25	15	-	-	-
PLA-PHB-ATBC-Chi 1%	63.11	21.03	14.85	1	-	-
PLA-PHB-ATBC-Chi 5%	60.56	20.19	14.25	5	-	-
PLA-PHB-ATBC-Cat 1%	63.11	21.03	14.85	-	1	-
PLA-PHB-ATBC-Cat 5%	60.56	20.19	14.25	-	5	-
PLA-PHB-ATBC-CNC 1%	63.11	21.03	14.85	-	-	1
PLA-PHB-ATBC-CNC 5%	60.56	20.19	14.25	-	-	5

Tabla 1. Composición de las fibras de PLA-PHB plast

2.3 Caracterización de las muestras

Se corroboró la formación de las fibras mediante microscopio óptica (Nikon ECLIPSE M568E). La morfología de las fibras obtenidas se estudió por microscopía electrónica de barrido (SEM) (PHILIPS XL30).

La estabilidad térmica se evaluó mediante termogravimetría utilizando un TGA/SDTA 851e Mettler Toledo (Schwarzenbach, Suiza) en modo dinámico utilizando una atmósfera inerte de nitrógeno de 30°C a 700°C a 10°C/min.

Las propiedades mecánicas a tracción se llevaron a cabo con una máquina de ensayos universal Instron Modelo 3344 (Fareham Hants, UK) equipada con una célula de carga de 100 N a una velocidad de elongación de 10 mm/min.



3. RESULTADOS

La formación de las fibras se corroboró mediante microscopía óptica (Figura 2) y se prosiguió a la preparación de las fibras como membranas no tejidas.



Fig. 2. Micrografías ópticas y SEM de las fibras obtenidas



En las micrografías ópticas y SEM (Figura 2) se puede observar las fibras obtenidas y la presencia de algunas estructuras defectuosas conocidas como *"beads"*, las cuales se observan en mayor proporción en el caso de los composites, particularmente en aquellos adicionados con mayor proporción de chitosano, catequina y nanocelulosa.

La estabilidad térmica de los materiales obtenidos se estudió mediante termogravimetría y los resultados obtenidos se muestran en la Figura 3 y la Tabla 2.



Fig.3. Termograma TGA y DTG de las fibras compuestas

La introducción del plastificante ATBC generó un aumento del inicio de la degradación y temperatura de máxima degradación de las fibras de PLA-PHB. La pérdida de ATBC ocurre entre 100°C y 225°C (Figura 3-b). Así mismo, la introducción de las partículas de chitosano, catequina y nanocristales de celulosa produjo un aumento de la temperatura de máxima degradación.

En cuanto a las propiedades mecánicas, la adición del plastificante generó un aumento de la elongación a la rotura (ε_B) y una disminución del módulo de elasticidad (E) y de la resistencia a la tracción (TS). La adición de las partículas produjo una disminución de ε_B y un aumento de TS en todos los casos. Sólo Cat y NCC consiguieron incrementar E y a su vez se observó un mayor incremento con un 1% que con un 5% de estas partículas. En concreto, NCC al 1 wt% fue la partícula que mayor incremento de E y TS generó en las membranas de PLA-PHB plastificadas. NCC son nanopartículas mientras que Chi y Cat son micropartículas. NCC presenta mayor área superficial que Chi y Cat para interaccionar con las matrices poliméricas de PLA y PHB.

tracción						
Formulation	T ₀ (°C)	T _{max I} (°C)	T _{max II} (°C)	E (MPa)	TS (MPa)	ε _B (%)
PLA-PHB	76	254	335	210±30	5,9±0,8	45±9
PLA-PHB-ATBC	141	272	340	80±15	4,4±0,9	110±4
PLA-PHB-ATBC-Ch1%	138	263	323/335	60±10	9,5±0,8	46±9
PLA-PHB-ATBC-Ch5%	141	275	341	35±3	8,6±0,9	45±10
PLA-PHB-ATBC-Cat1%	135	274	354	150±30	11±2	42±7
PLA-PHB-ATBC-Cat5%	134	275	310	140±20	11±1	49±1
PLA-PHB-ATBC-CNC1%	140	272	340	225±10	16±2	50±7
PLA-PHB-ATBC-CNC5%	132	255	322	140±10	12±3	28±6

Tabla 2. Datos obtenidos a partir del análisis termogravimétrico y ensayo de tracción



4. CONCLUSIONES

La adición de micropartículas de Chi y Cat, y de nanopartículas de NCC para la formación de fibras compuestas permitió mejorar la estabilidad térmica de las fibras de PLA-PHB plastificadas. Cat y NCC provocaron un efecto de refuerzo en la mezclas de PLA-PHB plastificadas el cual fue más eficiente en menor concentración (1 wt%). Los bionanocomposites de PLA-PHB-ATBC-CNC1% mostraron los mejores resultados presentando el menor contenido de "beads", buena estabilidad térmica y propiedades mecánicas reforzadas, demostrando su potencial para producir materiales multifuncionales novedosos biocompatibles y biodegradables de interés en aplicaciones biomédicas y del sector del envasado.

AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer el soporte financiero del Ministerio de Innovación y Ciencia de España (MAT2013-48059-C2-1-R) y a la Comunidad de Madrid (S2013/MIT-2862) por el soporte financiero. L.P. agradece a la beca JAEDoc otorgada por el CSIC cofinanciada por el Fondo Social Europeo.

REFERENCIAS

- ARRIETA, M., CASTRO-LÓPEZ, M.M., RAYÓN, E., BARRAL-LOSADA, L., LÓPEZ-VILARIÑO, J.M., LÓPEZ, J., GONZÁLEZ-RODRÍGUEZ, M.V. (2014) Plasticized Poly(lactic acid)-Poly(hydroxybutyrate) (PLA-PHB) Blends Incorporated with Catechin Intended for Active Food Packaging Applications. J Agric Food Chem, 62, pp. 10170-10180.
- 2. ZHANG, M., THOMAS, N.L. (2011). Blending polylactic acid with polyhydroxybutyrate: The effect on thermal, mechanical, and biodegradation properties. *Adv Polym Tech.*, 30(2), pp. 67-79
- 3. COURGNEAU C, DOMENEK S, GUINAULT A, AVEROUS L, DUCRUET V. (2011). Analysis of the Structure-Properties Relationships of Different Multiphase Systems Based on Plasticized Poly(Lactic Acid). J Polym Environ, 19 (2), pp. 362-371.
- 4. ERCEG M, KOVACIC T, KLARIC I. (2005) Thermal degradation of poly(3hydroxybutyrate) plasticized with acetyl tributyl citrate. *Polym Degrad Stab*, 90(2), pp. 313-318.
- ARRIETA, M.P., SAMPER, M.D., LÓPEZ, J. JIMÉNEZ, A. (2014) Combined Effect of Poly(hydroxybutyrate) and Plasticizers on Polylactic acid Properties for Film Intended for Food Packaging. *J Polym Environ*, 22, pp. 460-470.
- MUJICA-GARCIA, A., NAVARRO-BAENA, I., KENNY, J. M., PEPONI, L. (2014). Influence of the Processing Parameters on the Electrospinning of Biopolymeric Fibers. J Renew Mat, 2(1), pp. 23-34.
- ARRIETA, M.P., FORTUNATI, E., DOMINICI, F., LÓPEZ, J., KENNY, J.M. (2015). Bionanocomposite films based on plasticized PLA–PHB/cellulose nanocrystal blends. *Carbohydr Polym*, 121, pp. 265-275.



Memoria de forma en bionanocompuestos poliméricos

L. Peponi¹, I. Navarro-Baena², J.M. Kenny¹

- 1. Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros, CSIC, España.
- 2. University of Perugia, Terni, Strada di Pentima 4 05100, Italy . lpeponi@ictp.csic.es

RESUMEN

Los materiales con memoria de forma son materiales inteligentes, capaces de cambiar de forma por medio de una variación de un estímulo externo aplicado, como puede ser, la temperatura, la luz, la aplicación de un campo eléctrico o magnético, etc.

Los polímeros ofrecen un amplio abanico de propiedades como biocompatibilidad, procesabilidad y versatilidad entre otras, características que han hecho que su investigación y su desarrollo en el campo de los materiales inteligentes y, en particular, en el de los materiales con memoria de forma, haya crecido en los últimos años.

Es interesante también estudiar como la incorporación de las nanocargas pueda afectar las propiedades de memoria de forma del polímero de partida.

PALABRAS CLAVE: bionanocompuestos, biopolímeros, memoria de forma.

1. INTRODUCCIÓN

Los materiales con memoria de forma son una clase de materiales inteligentes, que poseen la capacidad de cambiar de forma en presencia de un estímulo externo. Los primeros materiales con memoria de forma aparecieron a mediados del siglo XX. Desde entonces, tanto la demanda como la investigación científica y tecnológica sobre estos materiales han ido en aumento.



Fig. 1. Número de publicaciones ISI referentes a polímeros con memoria de forma.



En los últimos años, los polímeros con memoria de forma han recibido particular énfasis, debido a sus propiedades únicas, su versatilidad y las crecientes necesidades industriales de nuevos materiales. En la figura 1 se ha representado el número total de publicaciones científicas recopiladas en el ISI Web of Knowledge y el número de artículos científicos que tratan sobre polímeros con memoria de forma. Se ve claramente como hay un aumento considerable en los últimos diez años. Estos materiales de última generación son capaces de responder con cambios de la propia estructura ante estímulos tales como la temperatura [1], la luz, el pH [2], los campos magnéticos [3] y eléctricos [4] y el contacto con ciertos disolventes. El uso potencial de estos materiales abarca campos tan distanciados como la industria aeroespacial, la mecatrónica y el sector biomédico [5], siendo este último el más estudiado. Se ha investigado la memoria de forma en diferentes tipos de materiales, tales como aleaciones de metales, materiales cerámicos y poliméricos. Debido a la diferente naturaleza de los materiales es de esperar que los mecanismos responsables de la memoria de forma tengan distinto origen.

La memoria de forma en polímeros se consigue gracias a las relajaciones que sufren las cadenas poliméricas con las variaciones de temperatura. Se dice que el efecto de memoria de forma es inducido térmicamente cuando tanto el proceso de programación de la forma temporal como el de recuperación de la forma inicial se consiguen mediante cambios en la temperatura. En general, las cadenas de los polímeros con memoria de forma están formadas por dos fases separadas. La primera es la fase de cambio ("switch") y la segunda es la fase fija ("fixity"). La fase de cambio es la que permite moldear y fijar la forma temporal y la fase fija es la que "recuerda" la forma inicial. La fase temporal tiene una temperatura de transición que es la que permite fijar y liberar la forma. Esta temperatura de transición puede ser la temperatura de fusión (T_m) o la temperatura de transición vítrea (T_{σ}). Con los polímeros con memoria de forma se pueden conseguir grandes deformaciones [1], y por medio de un estímulo externo recuperar su forma inicial. Esto da mayor flexibilidad para poder fijar la forma permanente y además representan una solución más económica que los materiales cerámicos y las aleaciones metálicas con memoria de forma. Como contrapartida, los materiales poliméricos no soportan grandes esfuerzos. Además cuando sufren el cambio de forma, el módulo elástico queda muy reducido pues se encuentra en el estado gomoso. Para mejorar estos inconvenientes se está investigando en la adición de fibras, cargas y nanocargas a los polímeros.

En el presente trabajo se pretende estudiar la memoria de forma en bionanocompuestos basados en un poli(ester-uretano) reforzado con nanocristales de celulosa. En particular como matriz polimérica se ha utilizado un poli(ester-uretano) basado en un copolímero tri-bloque lineal de poli(ácido láctico) (PLLA) y poli(ɛ-caprolactona) (PCL) con los dos bloques cristalinos, de tal manera que los cristales de la PCL actúan como fase "switch" y los del PLA como fase "fixity". Por eso, se ha realizado un estudio sistemático sobre la influencia de la presencia de un bloque en la cristalinidad. Una vez comprobado que la matriz polimérica era capaz de presentar memoria de forma activada térmicamente, se le han incorporado los nanocristales de celulosa funcionalizados y no funcionalizados. La funcionalización se ha llevado a cabo mediante la técnica de "grafting from", utilizando los OH-superficiales de los nanocristales como iniciadores de la polimerización del PLLA. Una vez obtenidos los bionanocompuestos, se ha estudiado la



respuesta de memoria de forma activada térmicamente estudiando los parámetros característicos, el cociente de recuperación ("strain recovery ratio") y el cociente de fijeza ("strain fixity ratio"). El primero evalúa la capacidad del material para volver a su forma original, y el segundo evalúa la capacidad del material para mantener la forma temporal una vez se haya deformado, enfriado y liberado el esfuerzo.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

Copolimeros di-bloque y tri-bloque de PLLA y PCL han sido sintetizado con el fin de estudiar la influencia de la presencia y el peso molecular de un bloque en la cristalinidad del otro bloque. [6, 7] Una vez obtenidos los copolímeros tribloque, se obtuvieron mediante una reacción de policondensación con diisocianato de hexametileno los poli(ester-uretano)s correspondientes. [8]

Las propiedades físico-quimicas de los polímeros sintetizados han sido caracterizadas mediante varias técnicas (MALDI-TOF, FT-IR, espectroscopia Raman, difracción de Rayos X,) y principalmente por ¹H- RNM (Varian Unity Plus 400) y calorimetría diferencial de barrido (DSC, Mettler Toledo, DSC822e) con el fin de estudiar el peso molecular de los dos bloques así como las características cristalinas, además de las temperaturas de transición vítrea y de fusión de los biopolímeros sintetizados.

Los nanocristales de celulosa se sintetizaron a partir de la celulosa microcristalina comercial (Sigma Aldrich) [9]. Una vez obtenidos los nanocristales de celulosa se funcionalizaron injertando cadenas de PLLA o PCL mediante la reacción de funcionalización "grafting from", utilizando los OH- superficiales como iniciadores de la ROP de ambos bio-polímeros. Para comprobar la funcionalización de los nanocristales de celulosa se efectuaron ensayos de análisis termo-gravimétrico (TGA). Por último, los ensayos mecánicos de tracción y los ciclos termo-mecánicos de memoria de forma se realizaron en un extensómetro.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La estructura química de los polímeros sintetizados ha sido estudiada mediante ¹H-RNM y FT-IR análisis. (Figura 2).



Fig. 2. Espectro ¹H- RNM para copolimero di-bloque; espectros FT-IR para copolimero tribloque PLLA-PCL-PLLA y su correspondiente poli(ester-uretano).



Con la resonancia se confirmo la estructura de bloques y, asimismo, se determinó el peso molecular de cada bloque en los copolímeros.

Mediante análisis térmico ha sido posible correlacionar los pesos moleculares de cada bloque con el grado de cristalinidad, obteniendo la longitud mínima necesaria de las cadenas de PLLA para ser cristalinas tanto en los copolimeros di-bloque como en los tri-bloque. (Figura 3).



Fig. 3. Correlación entre peso molecular y cristalinidad para el bloque de PLLA en los copolímeros di-bloque (3a) y en los copolimeros tribloques (3b).

Además, una vez obtenidos los poli(éster-uretano)s se ha estudiado también la influencia del enlace uretano en la cristalinidad de ambos bloques, con el fin de obtener poli(ester-uretano) con los dos bloques cristalinos, capaz de presentar memoria de forma activada térmicamente. A tal fin se eligió el material con PLLA50-PCL50 de ratio entre los dos bloques.

Este material presenta memoria de forma a una temperatura de 40 °C. En particular, a una deformación del 50% presenta memoria de forma en 12 ciclos termo-mecánicos (figura 4). Además presenta memoria de forma hasta el 350% de deformación.



Fig. 4. Ciclos termo-mecánicos de memoria de forma a una deformación del 50% (4a) y 250% (4b).

Asimismo se han caracterizado térmica y mecánicamente los nanocompuestos obtenidos incorporando a la matriz polimérica el 1 % en peso de los nanocristales de celulosa sintetizados y funcionalizados. Una vez comprobado que las propiedades mecánicas y la



doble naturaleza cristalina es compatible con el efecto de memoria de forma, se sometieron a ensayos termo-mecánicos con el fin de cuantificar su respuesta de memoria de forma (figura 5 y 6).



Fig. 5. Ciclos de memoria de forma para los nanocompuestos con 1 % en peso de nanocristales de celulosa



Fig. 6. Ciclos de memoria de forma para los nanocompuestos con 1 % en peso de nanocristales de celulosa funcionalizados con PLLA.

En la tabla 1 se reportan los valores del "strain recovery ratio" así como del "strain fixity ratio" obtenidos para los nanocompuestos.

	CNC		CNC-g-PLLA	
Ciclo	$R_{f}(\%)$	$R_{r}(\%)$	$R_{f}(\%)$	R_{r} (%)
1	93	94	86	94
2	96	92	86	96
3	78	92	86	98

Tabla 1. Parámetros de memoria de forma



3. CONCLUSIONES

En este trabajo se presentan los resultados obtenidos para una matriz polimérica consistente en un poliester-uretano basado en copolímeros de bloque de PLLA y PCL así como para sus nanocompuestos procesados utilizando nanocristales de celulosa. En particular, esta matriz polimérica fue diseñada para poseer memoria de forma activada térmicamente a una temperatura cercana a la del cuerpo humano, utilizando los cristales de PCL como fase "switch" y los cristales de PLLA como fase fija. Además, se utilizaron nanocristales de celulosa sin funcionalizar y funcionalizados con cadenas de PLLA injertadas en la superfície de los nanocristales, con el objetivo de reforzar la matriz polimérica y de mejorar la respuesta de memoria de forma. Los bionanocompuestos presentan una respuesta de memoria de forma mejorada respecto a la matriz.

AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer al Ministerio de Economía y Competitividad (MAT2013-48059-C2-1-R) y a la Comunidad de Madrid (S2013/MIT-2862) por el apoyo económico. LP agradece también a la beca JAEDoc del CSIC cofinanciada por el FSE.

REFERENCIAS

- PEPONI, L. NAVARRO-BAENA, I. SONSECA, A. GIMENEZ, E. MARCOS-FERNANDEZ, A. Y KENNY, J.M. (2013). Synthesis and characterization of PCL-PLLA polyurethane with shape memory behavior. *Eur. Polym. J.* 49, pp. 893-903.
- LEE, Y.M., KIM, S.H. Y CHO C.S. (1996) Synthesis and swelling characteristics of pH and thermoresponsive interpenetrating polymer network hydrogel composed of poly(vinyl alcohol) and poly(acrylic acid). *Appl. Polym. Sci. 62 pp. 301-311*.
- 3. Schmidt, A.M. (2006) Electromagnetic activation of shape memory polymer networks containing magnetic nanoparticles. *Macromol. Rapid Commun. 27 pp. 1168-1172.*
- 4. Liu YJ, Lv HB, Lan X, Leng JS, Du SY. Review of electro-active shape-memory polymer composite. Compos Sci Technol. 2009;69(13):2064-2068.
- 5. Behl, M. Y Lendlein, A. (2007) Shape-memory polymers. *Mater. Today 10 pp. 20-28.*
- PEPONI, L. NAVARRO-BAENA, I. BAEZ, J.E. KENNY, J.M. Y MARCOS-FERNANDEZ, A. (2012) Effect of the molecular weight on the crystallinity of PCL-b-PLLA di-block copolymers. *Polymer 53, pp. 4561-4568.*
- NAVARRO-BAENA, I. MARCOS-FERNANDEZ, A. FERNANDEZ-TORRES, A. KENNY, J.M. Y PEPONI, L. (2014). Synthesis of PLLA-b-PCL-b-PLLA linear triblock copolymers and their corresponding poly(ester-urethane)s: effect of the molecular weight on their crystallization and mechanical properties. *RSC Adv. 4, pp.* 8510-8524.
- 8. NAVARRO-BAENA, I. KENNY, J.M. Y PEPONI, L. (2014). Crystallization and thermal characterization of biodegradable tri-block copolymers and poly(esterurethane)s based on PCL and PLLA. *Polym. Degrad. Stab. 108, pp.140-150.*
- 9. NAVARRO-BAENA, I. KENNY, J.M. Y PEPONI, L. (2014). Thermally-activated shape memory behaviour of bionanocomposites reinforced with cellulose nanocrystals. *Cellulose 21, pp. 4231-4246*.



Biopolímeros y sus nanocompuestos obtenidos por polimerización enzimática

<u>L. Peponi</u>¹, K. Barrera-Rivera², I. Navarro-Baena³, A. Marcos-Fernandez¹, D. López¹, J.M. Kenny¹, A. Martinez-Richa²

Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros, CSIC, España.
 2. Universidad de Guanajuato, México.

3. University of Perugia, Terni, Strada di Pentima 4 05100, Italy . <u>lpeponi@ictp.csic.es</u>

RESUMEN

La polimerización enzimática representa hoy en día un enfoque potente y versátil para la síntesis de polímeros y bio-polímeros. Puede prevenir la generación de residuos, mediante el uso de procesos catalíticos con alta selectividad así como prevenir o limitar el uso de reactivos orgánicos peligrosos. De aquí la importancia de utilizar las enzimas como catalizadores, con la posibilidad de perfilar las reacciones químicas con una mayor eficiencia energética y a temperatura ambiente. Por esta razón, las polimerizaciones enzimáticas pueden proporcionar una contribución esencial para el logro de la sostenibilidad industrial en el futuro. Por lo tanto, la biotecnología tiene grandes oportunidades para la realización de nuevos materiales poliméricos funcionales reflejados en el desarrollo de la "química verde".

PALABRAS CLAVE: polimerización enzimática, bionanocompuestos, biopolímeros.

1. INTRODUCCIÓN

Hoy en día existe un gran interés en los biomateriales y entre estos, en los biopolímeros, que son materiales muy versátiles tanto para aplicaciones biomédicas como de envasado [1-3]. Asimismo, en estos últimos años, se han estudiado ampliamente los poliésteres alifáticos, que son polímeros biodegradables y biocompatibles, sobre todo el poli(ácido láctico) (PLA), el polihidroxibutírico (PHB) y la policaprolactona (PCL). El PLA puede existir en dos enantiómeros ópticamente activos y, dependiendo de la proporción de enantiómeros es posible obtener PLA con distintas características [4]. En comparación con los polímeros existentes derivados del petróleo, el PLA puede ser de origen natural y se puede emplear en el campo médico y del envasado alimenticio debido a sus buenas propiedades mecánicas, ópticas, físicas y de barrera además de su biocompatibilidad [5]. La PCL se utiliza ampliamente por su buena procesabilidad [6]. Aunque el PLA posea buenas propiedades mecánicas, el uso de sus productos está limitado debido a su alta fragilidad y rigidez. Para evitar esto y mejorar sus propiedades, se puede recurrir a mezclar PLA y PCL o a sintetizar copolímeros, preferentemente copolímeros de bloque P(CL-b-LA) [6-7]. La dificultad en la mejora de las propiedades se puede presentar cuando la mezcla de PLA y PCL de altos pesos moleculares es



inmiscible y las dos fases se macro-separan. Esta macro-separación no se presenta en el caso de trabajar con copolímeros de bloque, consiguiendo de esta manera, un mejor control de la composición y de la morfología. Además, la mayoría de los plásticos provienen de fuentes no-renovables, de ahí que el desarrollo de nuevos materiales y nuevas tecnologías para obtener productos "*environmental friendly*" sea de gran interés en la investigación científica. En este contexto es muy importante la polimerización enzimática, es decir el uso de enzimas como catalizadores en el desarrollo de nuevas tecnologías y nuevos productos químicamente "sostenibles".

Recientemente, Barrera-Rivera et al. han reportado en la literatura científica la utilización de la polimerización enzimática de caprolactona obtenida por apertura de anillo, en masa, utilizando la lipasa Yarrowia lipolytica (YLL) como catalizador [8-9]. Con el fin de diseñar nuevos materiales multifuncionales, se esta prestando un interés particular a los materiales nanocompuestos de matriz polimérica y reforzados con nanocargas. En particular, con el fin de diseñar nuevos materiales nanocompuestos de carácter *bio*, en los últimos años se ha incrementado notablemente el uso de nanocargas basadas en celulosa. La celulosa es el polímero natural más abundante de la tierra y ha emergido como una importante fuente hacia la obtención de partículas que puedan emplearse como refuerzo de termoplásticos tanto a escala micrométrica como nanométrica. Las fibras naturales poseen la ventaja de ser biodegradables, requieren un bajo aporte de energía para su producción, son menos abrasivas que las cargas minerales, presentan baja densidad y una alta resistencia específica.

Otra razón por la cual resulta interesante el empleo como carga de la celulosa es su ventaja frente a las fibras inorgánicas utilizadas comúnmente como refuerzo de materiales poliméricos, ya que estas últimas generan bastantes problemas ambientales durante todo su ciclo de vida, desde la fabricación hasta la eliminación. Por lo tanto, resulta importante estudiar un procedimiento idóneo para la obtención de cristales de nanocelulosa que presenten una mayor compatibilidad con la matriz polimérica, sin descartar el problema de la sostenibilidad.

Con este estudio se pretende demostrar la viabilidad del empleo de enzimas (lipasas) como catalizadores en la polimerización por apertura de anillo de lactonas, para la obtención de polímeros de PLA y de copolímeros di-bloque y tri-bloque, empleando ε-caprolactona y lactida como monómeros. Los polímeros resultantes, biocompatibles y biodegradables, pueden tener aplicaciones potenciales en medicina y envasado. Además, se pretende obtener bionanocomposites "verdes" utilizando como matriz los biopolímeros obtenidos por biocatalisis y reforzados con nanopartículas de carácter *bio* funcionalizadas mediante biocatálisis.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

Se han sintetizados poli(L-ácido láctico) así como poli(DL-ácido láctico) mediante polimerización por apertura de anillo (ROP) utilizando docosanol como iniciador y la lipasa Yarrowia lipolytica (YLL) inmovilizada como enzima. Antes de ser utilizada la lipasa se inmovilizó en tres resinas diferentes, Lewatit VPOC 1026, Lewatit VPOC K2629 y Amberlyst 15. Se estudió tanto la cantidad de enzimas inmovilizadas como el efecto de la resina de inmovilización. Las reacciones de polimerización se realizaron en



masa a 120 °C optimizando los tiempos de reacción. Una vez optimizada la reacción de polimerización para el PLLA, se sintetizaron diferentes copolímeros di-bloques y tribloques basados en PLLA y poli(ε -caprolactona), PCL. Asimismo, se sintetizaron poliuretanos basados en estos biopolímeros. Como nanocargas se han utilizado nanocristales de celulosa, obtenidos por hidrólisis ácida a partir de la celulosa microcristalina suministrada por Sigma Aldrich.

Una vez obtenidos los nanocristales de celulosa se funcionalizaron injertando cadenas de PLLA o PCL mediante la reacción de funcionalización "*grafting from*", utilizando los grupos hidroxilo superficiales como iniciadores de la ROP de ambos bio-polímeros. Todos los materiales sintetizados se caracterizaron por ¹H- RNM (Varian Unity Plus 400) y MALDI-TOF (Voyager System 6214) con el fin de estudiar los pesos moleculares obtenidos, así como las distribuciones de las cadenas poliméricas. El análisis térmico se realizó mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC, Mettler Toledo, DSC822e), con el fin de estudiar la cristalinidad. Además, se emplearon otras técnicas como la espectroscopía Raman, la espectroscopía infrarroja (FT-IR) y la difracción de Rayos X, para caracterizar los materiales sintetizados. Por último, para comprobar la funcionalización de los nanocristales de celulosa se efectuaron ensayos de análisis termo-gravimétrico (TGA).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se sintetizaron diferentes polímeros de PLLA y PDLA por ROP catalizados por vía enzimática utilizando docosanol como iniciador. En la Tabla 1 se han resumido los resultados experimentales obtenidos por ¹H-RNM en términos de peso molecular, cantidad de lactida no reaccionada y rendimiento de la reacción. La polimerización se optimizó en términos de tiempos y temperaturas, obteniendo el mejor resultado tras 48h a 120°C con una proporción de 1:10 entre lactida e iniciador. Se estudiaron diferentes cantidades de enzima inmovilizada en las diferentes resinas como queda reflejado en la tabla 1.

condiciones experimentales para la poimerización del FLLA.					
48h, 1:10	R+e	MW (g/mol)	% LA	Rendimiento	
LA+D+L1026	12 mg	600	-	100%	
LA+D+L1026	24 mg	1700	8	92%	
LA+D+L1026	50 mg	1450	40	60%	
LA+D+K2629	12 mg	1000	15	85%	
LA+D+K2629	24 mg	1100	4	96%	
LA+D+AMB15	12 mg	1110	11	89%	
LA+D+AMB15	24 mg	1000	-	100%	
LA+D+AMB15	50 mg	835	-	100%	

 Tabla 1. Resultados experimentales obtenidos mediante ¹H-RMN para las mejores condiciones experimentales para la polimerización del PLLA.

En la figura 1 se muestra un ejemplo de los espectros obtenidos por MALDI-TOF de PLLA sintetizados a partir de docosanol y de 24 mg de YLL inmovilizada en la resina Lewatit 1026.





Fig. 1. MALDI-TOF del PLLA obtenido a partir de docosanol y de 24 mg de YLL inmovilizada en la resina Lewatit 1026.

En este caso las cadenas de PLLA son perfectamente distinguibles.

La cristalización y las propiedades térmicas de los biopolímeros PLLA y PDLA se muestran en las gráficas de la Figura 2.



Fig. 2. Termogramas de los biopolímeros sintetizados de PLLA (2a) de PDLA (2b), los copolímeros tri-bloque de PLLA-PCL-PLLA (2c) de PDLA-PCL-PDLA (2d).



En las figuras 2c y 2d se muestran los termogramas de los copolímeros tri-bloque basados en PLLA y PDLA obtenidos a partir de un PCL diol previamente sintetizado también por vía enzimática. En la Figura 3 se muestra una imagen SEM de los nanocristales de celulosa sintetizados (3a), así como el esquema de la funcionalización según la técnica del "grafting from".



Fig. 3. Nanocristales de celulosa sintetizados (3a). Esquemas de las reacciones de funcionalización "grafting-from".

Utilizando los grupos hidroxilo superficiales ha sido posible anclar cadenas de PCL así como de PLLA en la superficie externa de los nanocristales de celulosa, funcionalización comprobada con diferentes técnicas como Rayos-X, Raman, FT-IR así como DSC.

La manera más visible para comprobar la funcionalización de los nanocristales de celulosa está indicada en la figura 5 donde, una fotografía demuestra la capacidad de los



nanocristales de celulosa funcionalizados de quedarse en suspensión en una solución con disolventes orgánicos, en este caso cloroformo.

4. CONCLUSIONES

Con este trabajo se demuestra la posibilidad de utilizar la polimerización enzimática tanto en la síntesis de biopolímeros como en la funcionalización de las nanocargas utilizando una metodología propia de la "Química Verde" para sintetizar nuevos materiales biobasados.

AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer al Ministerio de Economía y Competitividad (MAT2013-48059-C2-1-R) y a la Comunidad de Madrid (S2013/MIT-2862) por el apoyo económico. LP agradece también a la beca JAEDoc del CSIC cofinanciada por el FSE.

REFERENCIAS

- 1. PEPONI, L. PUGLIA, D. TORRE, L. VALENTINI, L. Y KENNY, J.M. (2014) Processing of nanostructured polymers and advanced polymeric based nanocomposites. *Mat. Sci. Eng. R. 85, pp. 1-46.*
- ARRIETA, M.P. CASTRO-LÓPEZ, M.D.M. RAYÓN, E. BARRAL-LOSADA, L.F. LÓPEZ-VILARIÑO, J.M. LÓPEZ, J. Y GONZÁLEZ-RODRÍGUEZ, M.V. (2014) Plasticized poly(lactic acid)-poly(hydroxybutyrate) (PLA-PHB) blends incorporated with catechin intended for active food-packaging applications. J. Agric. Food Chem. 62, pp. 10170-10180.
- 3. APPENDINI, P. Y HOTCHKISS, J.H. (2002) Review of antimicrobial food packaging. *Innov. Food Sci. Emerg. Technol. 3, pp. 113-126.*
- 4. FUKUSHIMA, K. HIRATA, M. Y KIMURA, Y. (2007) Synthesis and characterization of stereoblock poly(lactic acid)s with nonequivalent D/L sequence ratios. *Macromolecules 40, pp. 3049-3055*.
- MICHELL, R.M. MULLER, A.J. DESHAYES, G. Y DUBOIS, P. (2010) Effect of sequence distribution on the isothermal crystallization kinetics and successive selfnucleation and annealing (SSA) behavior of poly(e-caprolactone-co-e-caprolactam) copolymers. *Eur. Polym. J. 46, pp. 1334-1344.*
- 6. COHN, D. Y SALOMON, A.F. (2005) Designing biodegradable multiblock PCL/PLA thermoplastic elastomers. *Biomaterials 26, pp. 2297-2305.*
- PEPONI, L. NAVARRO-BAENA, I. BAEZ, J.E. KENNY, J.M. Y MARCOS-FERNANDEZ, A. (2012) Effect of the molecular weight on the crystallinity of PCL-b-PLLA di-block copolymers. *Polymer 53, pp. 4561-4568.*
- BARRERA-RIVERA, K.A. Y MARTÍNEZ-RICHA, A. (2009) One-pot biocatalytic synthesis of sugar based poly (ε-caprolactone). *Macromol. Symp. 283-284, pp. 144-151.*
- 9. BARRERA-RIVERA, K.A. PEPONI, L. MARCOS-FERNÁNDEZ, A. KENNY, J.M. Y MARTÍNEZ-RICHA, A. (2014) Synthesis, characterization and hydrolytic degradation of polyester-urethanes obtained by lipase biocatalysis. *Polym. Degrad. Stab. 108, pp. 188-194.*





Ensayos no destructivos y Monitorización de la salud estructural





Monitorización de uniones adhesivas con sensores distribuidos de fibra óptica

P.F. Díaz-Maroto, A. Fernández López, A. Güemes Departamento de Materiales y Producción Aeroespacial, ETSI Aeronáuticos, Universidad Politécnica de Madrid, España.

RESUMEN

Las uniones adhesivas se han generalizado dentro de la industria aeronáutica gracias a que evitan el remachado, logran una distribución de esfuerzos más uniforme y permiten un ahorro de peso en la unión. Así, garantizar la calidad de la unión adhesiva mediante la monitorización del estado de la misma durante el tiempo de servicio, es uno de los principales retos para extender su aplicación en esta industria. Los sensores de fibra óptica basados en medida distribuida permiten conocer el campo de deformaciones a lo largo de toda la longitud de la fibra con una gran resolución espacial (hasta 2 mm). Estas características consiguen que sea una de las tecnologías más prometedoras para poder abordar el estudio y monitorización de este tipo de uniones.

El experimento consta de la monitorización del campo de deformaciones de un ensayo estructural de una unión a solape doble. Un modelo de elementos finitos es diseñado para comparar el campo de deformación resultante con el obtenido por la red de sensores distribuidos en la zona de solape.

PALABRAS CLAVE: Fibra óptica, medida distribuida, uniones adhesivas, monitorización de deformaciones.

1. INTRODUCCIÓN

Conocer con precisión y exactitud el campo de esfuerzos y deformaciones es un aspecto fundamental para la realización de un buen análisis estructural. En uniones sencillas se emplean modelos analíticos, como el modelo Volkorsen-Reissner, que permiten correlacionar con los resultados experimentales obtenidos, además de permitir obtener una primera aproximación de un determinado ensayo. En estructuras complejas la utilización de métodos analíticos es menos frecuente, puesto que, existen numerosos parámetros que en tamaño macroscópico se deben tener en cuenta para obtener resultados que se aproximen al comportamiento real de la estructura.

El método más común para caracterizar el campo de deformaciones de un determinado ensayo estructural reside en la utilización de galgas extensométricas, sensores de deformación basados en el efecto resistivo. Esta propiedad origina que el sensor varíe su resistencia eléctrica en presencia de una carga aplicada. Se trata de un sensor que



permite medir deformaciones longitudinales en cierto punto de la estructura, y presenta una instalación costosa que requiere una densa red para poder captar concentraciones locales de esfuerzos. Por ello se están investigando otros métodos de caracterización como la fotogrametría o los sistemas por correlación de imágenes (DIC) que permiten obtener deformaciones para un área determinada y los sensores de fibra óptica, ya que pueden ser fácilmente embebidos en la unión.

Así pues, los sensores de fibra óptica más comunes son las redes de Bragg (FBG), las cuales están siendo utilizadas durante las últimas décadas debido a que presentan un comportamiento y una precisión similar a la de una galga extensométrica. Estos sensores, permiten medir tanto deformaciones como temperatura, pudiéndose fijar a la superfície o quedar embebidos en estructuras de material compuesto. La capacidad de multiplexar numerosos sensores FBG en una misma fibra y en diferentes posiciones hace que presente cierta ventaja frente a las galgas extensómetricas convencionales.

Sin embargo, los sensores ópticos basados en la técnica de medida distribuida se están desarrollando cada vez más gracias a la capacidad de monitorización del campo de deformaciones a lo largo de toda la fibra óptica. Este hecho adquiere una mayor importancia frente a los sensores puntuales antes mencionados, ya que ofrece la posibilidad de dar una información de manera continua, con alta resolución, sensibilidad y precisión [1].

2. MEDIDA DISTRIBUIDA CON SENSORES DE FIBRA ÓPTICA

2.1. Introducción

La aplicación más común de los sensores de fibra óptica basados en medida distribuida reside en la monitorización y medida del campo de deformaciones. Su capacidad para albergar sensores a una distancia mínima de separación y a lo largo de decenas de metros en una sola fibra, ha mejorado notablemente la instrumentación de ensayos estructurales. La gran ventaja que presenta la medida distribuida es que permite cubrir una determinada zona de interés en la estructura mediante la adhesión de una sola fibra óptica sobre la misma. Así es de especial interés utilizar esta tecnología en regiones donde existan altos gradientes de deformación, con cambios bruscos en mínimas distancias como puede ser el que se origina por cambios de espesor, concentraciones de cargas debidas a defectos en la estructura o el campo de deformaciones de existente en una unión adhesiva. Con sensores puntuales como los mencionados anteriormente no se podría captar este tipo de comportamiento y es por ello que la medida distribuida ha adquirido una mayor importancia en la monitorización de estos ensayos [2].

2.2. Optical Backscatter Reflectometer (OBR)

El *Optical Backscatter Reflectometer* es un equipo OFDR que realiza interferometría de barrido en longitudes de onda para interrogar la fibra óptica en un determinado rango del espectro, proporcionando información con una resolución espacial muy superior a la de otros métodos de medida distribuida [3]. La dispersión de Rayleigh es la causante de que la luz sea reflejada cuando se propaga a lo largo de la misma debido a heterogeneidades de pequeña escala presentes en la fibra óptica, las cuales se manifiestan como fluctuaciones en el índice de refracción. De esta forma, cada una de las fibras queda caracterizada por su propio patrón de reflexiones.



Fig. 1: Esquema general de los componentes que integran un OBR (izquierda). Desplazamiento del perfil de reflexiones en presencia de una deformación y/o temperatura (derecha).

Cuando la fibra óptica es sometida a una deformación y/o temperatura, se induce un desplazamiento del espectro en reflexión proporcional a las magnitudes de medida. El desplazamiento espectral es obtenido en frecuencias mediante la correlación cruzada de dos estados de la fibra, el de referencia y el cargado. A través de una transformada rápida de Fourier puede obtenerse la medida en unidades de longitud de la fibra, permitiendo así la localización exacta del punto que se encuentra sometido a la deformación y/o temperatura. A partir de la ecuación (1) se pueden calcular los cambios inducidos.

$$\frac{\Delta f}{f_0} = -\frac{\Delta \lambda}{\lambda_0} = K_T \Delta T + K_\varepsilon \Delta \varepsilon \tag{1}$$

3. ENSAYO DE UNA UNIÓN ADHESIVA A SOLAPE SOBLE.

Para llevar a cabo la monitorización del campo de deformaciones de una unión adhesiva, se escogió la fabricación de una unión a solape doble para facilitar el ensayo de tracción y evitar el efecto de excentricidad de la carga en la zona de solape [4].

El material escogido para la realización del ensayo es una aleación de aluminio 2024T3. Se emplearon 4 láminas de metal de dimensiones 25 x 115 mm y de espesor 2 mm para la fabricación de la unión a solape doble como se muestra en la Figura 4.





La fibra óptica seleccionada para el ensayo con recubrimiento de poliimida por su



mayor resistencia a altas temperaturas y, principalmente, por su pequeño diámetro, 150 μ m, de manera que quede más fácilmente embebida en el adhesivo y es más sensible a los gradientes de deformación.

La fibra óptica se posicionó entre el adhesivo y la chapa de aluminio superior e inferior respectivamente.



Fig. 5: Fibra óptica posicionada sobre el film FM73 (izquierda). Detalle del borde de salida de la fibra.

El adhesivo estructural considerado en este ensayo es el adhesivo film epoxy FM®73 de Cytec, con un ciclo de curado de 1 hora a 120°C y 300 kPa de presión. Este adhesivo presenta además un carrier de tejido de poliéster que permite mejorar el control del espesor a lo largo del solape de la unión.

I adia 1:	Tabla de propiedades	de las laminas de alumínio	y adnesivo utilizadas
	para	el ensayo estructural.	

	Aluminio 2024T3	Adhesivo FM73
E (MPa)	73000	2160
v	0.33	0.35
espesor (mm)	2	0.2

En la Figura 5 se presentan los resultados obtenidos por medio de la medida distribuida. Se pueden distinguir los siguientes puntos.

- 1) La discontinuidad presente en el centro la probeta (zona B), debido al borde de unión entre las dos placas de aluminio.
- 2) El nivel de deformaciones es directamente proporcional a la carga aplicada a la probeta de ensayo.
- 3) El orden de magnitud en la zona de solape (zona B) y en los extremos del borde (zona C) es tres veces mayor, como cabe esperar debido a la distribución de espesores.

Se puede observar a su vez cómo la zona A presenta un nivel de deformaciones no constante y simétrico al de la zona C. La causa reside en una diferencia de espesores en este tramo. En la Figura 5 derecha puede observarse este detalle.





Fig. 6: Medida distribuida para tres niveles de carga 3 kN, 4kN y 6 kN.

Para poder comparar los resultados obtenidos se ha diseñado un modelo en elementos finitos a través del software de análisis Nastran/Patran. Debido a que la unión adhesiva no entra en plasticidad, únicamente se emplea la solución lineal.



Fig. 7: Condiciones de contorno y carga del modelo FEM en detalle.

En la Figura 8 se representan conjuntamente las deformaciones longitudinales obtenidas



mediante los sensores de fibra óptica y el modelo FEM, mostrándose una muy buena correlación entre ambos métodos.



Fig. 8: Comparativa de las medidas tomadas por el OBR y el modelo FEM para una carga de tracción de 3 kN (izquierda). Deformaciones ϵ_{XX} sobre el modelo FEM.

5. CONCLUSIONES

Los sensores de fibra óptica basados en la técnica de medida distribuida ofrecen nuevas posibilidades en la monitorización de problemas complejos, como las uniones adhesivas, frente a sensores tradicionales. Se trata de una técnica competitiva que ofrece altas precisiones con muy buena resolución espacial mediante una sencilla instalación sobre la estructura de ensayo.

Sin embargo, la limitación de esta tecnología reside en el tiempo de adquisición de los datos y en la posibilidad de realizar medidas en dinámico.

REFERENCIAS

- 1. GÜEMES A, FERNÁNDEZ-LÓPEZ A, SOLLER B. (2010). Optical fiber distributed sensing physical principles and applications. *Structural Health Monitoring*.
- GÜEMES A, FERNÁNDEZ-LÓPEZ A, FERNÁNDEZ DÍAZ-MAROTO P. (2014). Damage detection in composite structures from fibre optic distributed strain measurements. En Proceedings of the 7th European Workshop on Structural Health Monitoring, Nantes, Francia.
- KREGER, S., GIFFORD, D. K., SOLLER, B. J., WOLFE, M.S., FROGGAT, M. E. Fiber Calibration for Distributed Fiber-Optic Strain and Temperature Measurements using the Optical Backscatter Reflectometer.
- 4. DA SILVA LFM, ÖCHSNER A, ADAMS RD. (2011) *Handbook of adhesion technology*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg.



Detección de arrugas en laminados de fibra de vidrio y de carbono

B. Larrañaga-Valsero, A. Fernández-López, A. Güemes

Departamento de Materiales y Producción Aeroespacial, Universidad Politécnica de Madrid, España.

beatriz.larranaga@aero.upm.es

RESUMEN

Durante el proceso de fabricación de materiales compuestos se pueden inducir defectos internos del material que degradan sus propiedades mecánicas, por lo que todas las estructuras de material compuesto se deben inspeccionar para asegurar las altas calidades exigidas en la industria. Mientras que las delaminaciones o la porosidad se caracterizan ampliamente con las técnicas tradicionales de ultrasonidos, las arrugas son difícilmente detectables con dichas técnicas debido a que no suponen ningún cambio de densidad ni presentan una frontera para la onda elástica. La tecnología de ultrasonidos "phased array" permite general un haz ultrasónico y modificar distintos parámetros de la ley focal, principalmente el ángulo o la distancia focal, lo que permite dirigir de forma controlada el haz. Para intentar detectar y caracterizar las arrugas que se producen en los laminados de material compuesto, distintas piezas con arrugas inducidas han sido inspeccionadas con la técnica de "phased array" variando el ángulo de incidencia del haz ultrasónico. Los datos obtenidos de los ensayos se emplean para recrear la dispersión sufrida por el haz en el interior de la pieza. La matriz de datos se procesará con Matlab para mejorar la detección y caracterización de las arrugas en los laminados de materiales compuestos.

PALABRAS CLAVE: Ultrasonidos, arrugas, "phased array", fibra de carbono, fibra de vidrio.

1. INTRODUCCIÓN

Cuando una onda ultrasónica alcanza una discontinuidad en un medio sólido, la onda se dispersa y el campo dispersado contiene información sobre el tamaño, la forma y la orientación de la discontinuidad en cuestión. Cuando una onda ultrasónica incide con un ángulo β en un punto de la probeta en el que se encuentra una arruga, la señal se dispersa en todas las direcciones pudiendo de esta manera ser captada por receptores situados a diferentes distancias con distinta amplitud. De este modo en la señal recibida se pueden considerar dos parámetros (amplitud de la onda y ángulo de recepción) a través de los cuales se pretende caracterizar completamente la arruga que causo la dispersión [1]. Las inspecciones ultrasónicas por medio de ultrasonidos "phased array" han sido especialmente efectivas a la hora de caracterizar daños producidos por



impactos a baja energía. [2] y para llevar a cabo inspecciones en servicio. [3]. A la hora de detectar arrugas en piezas de material compuesto, el algoritmo de post-procesado de imágenes conocido como "Total Focussing Method" ha demostrado ya su eficiencia en publicaciones anteriores [4].

En este artículo, se han llevado a cabo algunos ensayos por ultrasonidos empleando una sonda "phased array" en un grupo de piezas con arrugas de distinta severidad. La severidad de una arruga se define como la relación entre la altura y la longitud de la ondulación en las fibras, como se puede ver en la figura 1.



Fig. 1. Severidad de la Arruga

2. HAZ ULTRASÓNICO

Las piezas se han inspeccionado con un haz único que se genera con dieciséis elementos de los sesenta y cuatro que tiene el palpador. En trabajos anteriores, las piezas con arrugas se inspeccionan con un array lineal que permite la creación de un sub-array transmisor y un sub-array receptor [5]. En este caso sin embargo los mismos elementos que emiten la señal son aquellos que reciben la onda reflejada. El haz se angula electrónicamente a distintos ángulos desde -7º a 7º. De este modo, se crea un haz sectorial que puede ser utilizado para inspeccionar la pieza desde distintos ángulos.

Además, en vez de mover el palpador hacia delante, como en las inspecciones convencionales, el palpador se ha desplazado lateralmente. Esto permite inspeccionar cada punto de la arruga desde diferentes ángulos. El paso entre cada toma de datos ha sido de 1 mm. La Figura 2 ilustra cómo se llevó a cabo la inspección.



Fig. 2. Proceso de Inspección de las piezas con arrugas

Con este método, casi todos los puntos de la arruga se inspeccionan con todos los ángulos de incidencia considerados, excepto aquellos que se encuentran en los extremos de las piezas. Para analizar los cambios que produce la presencia de una arruga inducida en la onda recibida, se comparan los B-Scans de los ángulos extremos (-7° y 7°) con el B-Scan convencional a 0° tras cada inspección, como se puede ver en la figura 3.


Las arrugas inducen cambios en la rigidez de la pieza, pero no constituyen una discontinuidad ente capas, por lo que no reflejan un eco fuerte. Las piezas con arrugas requieren de una ganancia muy alta para capar los débiles ecos que se reciben. Sin embargo una ganancia demasiado alta implica también una fuerte saturación de la señal. Se han usado ganancias entorno a los 20dB como solución de compromiso.

Tras realizar el ensayo no destructivo con la calibración adecuada, los datos obtenidos se extraen para ser analizados con el ordenador. En este artículo, aún no se ha llevado a cabo ningún tratamiento de datos específico. Los datos se representan simplemente teniendo en cuenta el ángulo al que se envió la señal y los fenómenos de refracción y reflexión que ocurren en las distintas interfaces.

3. CONFIGURACIÓN EXPERIMENTAL

En los experimentos se ha empleado un palpador lineal comercial de 5 MHz (5L64-NW1 de Olympus). De los sesenta y cuatro elementos que posee dicho palpador solo se empleador dieciséis durante los experimentos. Además se empleó una zapata también comercial para proteger el palpador. (La SNW1-OL fabricada por olympus). Para sincronizar los datos obtenidos con el movimiento del palpador Se utilizó un codificador de un solo eje (ENC1-2.5-DE de Olympus). Para captar los datos que recibe el palpador en el dominio del tiempo se usó el equipo comercial OmniScan MX2 de Olympus. Los datos adquiridos fueron finalmente exportados y representados utilizando MATLAB (Math-Works, Inc, Natick,MA).

Diez probetas diferentes, cada una con una arruga distinta se emplearon en los experimentos. En cada pieza variaba tanto el apilado como la severidad de la arruga, como la distancia desde el borde superior. Se emplearon dos tipos de materiales pre impregnados junto con un peláble que asegura un acabado uniforme y que retira antes de realizar los ensayos. Los materiales empleados fueron fibra unidireccional de carbono de bajo módulo y fibra de vidrio biaxial ambas pre impregnadas con epoxi.



4. RESULTADOS

4.1 Pieza 1

La primera pieza tiene una arruga interna de severidad 06. Es en su mayoría de fibra de carbono pero con una capa de vidrio en el centro como se puede ver en la figura 4.



Fig. 4. Pieza Uno

Tabla 1: B-Scans obtenidos con MATLABB-SCan at -7°B-SCan at 0°B-SCan at 7°000<

La arruga es visible en todos los B-Scans de la tabla 1, siendo estos claramente diferenciados entre sí. Sin embargo no es posible calcular la severidad de la arruga en estas imágenes, porque es difícil establecer con exactitud dónde empieza y donde acaba la arruga.

4.2 Pieza 2

La segunda pieza tiene una arruga interna de severidad 06. Es casi idéntica a la primera pieza pero sin la capa interna de fibra de vidrio como se puede ver en la figura 5.



Fig. 5. Pieza dos





Pese a que la arruga es casi idéntica a la arruga de la primera pieza, es bastante más difícil detectarla debido a la falta de la capa de vidrio, como se puede apreciar en la tabla2.

4.3 Pieza 3

La tercera pieza tiene una arruga interna de severidad 18. Una capa de fibra de vidrio ha sido colocada cada cinco capas de fibra de carbono como se puede ver en la figura 6.



Fig. 6. Pieza tres



Aparecen múltiples ecos debido a la presencia de múltiples capas internas de fibra de vidrio como puede apreciarse en la tabla 3. Se trata de una arruga más severa que las presentes en las piezas uno y dos, lo que sí que se podría deducir al comparar las imágenes.



5. CONCLUSIONES

Tal y como se esperaba, en todas las piezas inspeccionados, las imágenes obtenidas mediante el escaneo de una sección con diferentes ángulos de incidencia son diferentes. Sin embargo, es necesario llevar a cabo una inspección lenta para poder mostrar una arruga en las imágenes.

Las arrugas sólo se podían detectar desde uno de los lados de las piezas. Cuando la inspección se realizó desde el otro lado, la reflexión de la señal era mucho más débil, llegando incluso a desaparecer, por lo que la localización del defecto se volvía imposible. Tan sólo ha sido posible visualizar las arrugas cuando la muestra tiene baja porosidad.

Gracias a la técnica empleada (alta ganancia y una señal de ángulo) se ha podido visualizar las arrugas con la tecnología "phased array". Debido a que las arrugas son un cambio de la rigidez en la pieza y no discontinuidad fuerte, solo las ondas de alta ganancia se ven reflejadas. En las piezas en las que se ha creado un cambio material, las arrugas se detectan más fácilmente, ya que el cambio de material representa una discontinuidad fuerte. En las muestras donde no hay cambio de material, la señal reflejada es siempre muy débil. No ha sido posible caracterizar detallada de la posición de la arruga en el interior de la muestra.

A la hora de determinar la severidad de las arrugas, la principal difícultad es determinar el punto inicial y final de la arruga. En las muestras de CFRP, parece ser posible medir la gravedad de la arruga. Aunque solo se han considerado dos niveles de severidad (06 y 18), en las imágenes obtenidas parece existir una relación entre la severidad y las imágenes obtenidas en la exploración. Una mejor caracterización de arrugas requerirá una mejor correlación entre la B-Scan en diferentes ángulos.

REFERENCIAS

- [1] ASM Handbook, Nondestructive Evaluation and Quality Control, Vol. 17, Composites. ASM Internacional, The materials information company, pp. 499-501, 1992.
- [2] A. PEREZ M.A., GIL Ll. and OLLER S., Non-Destructive Testing Evaluation of Low Velocity Impact Damage in Carbon Fiber-Reinforced Laminated Composite.
- [3] HEIDA J.H., PLATENKAMP D.J., In-service Inspection Guidelines for Composite Aerospace Structures, 18th World Conference on Nondestructive Testing, 16-20 April 2012, Durban, South Africa.
- [4] Zhang J., Drinkwater B. W., Wilcox P. D., Hunter A. J., Defect detection using ultrasonic arrays: The multi-mode total focusing method □. NDT&E International 43 (2010) 123–133.
- [5] Damien PAIN and Bruce DRINKWATER, 'Detection of fibre waviness using ultrasonic array scattering data', 18th World Conference on Nondestructive Testing, 16-20 April 2012, Durban, South Africa.



Experiencia y proyección de la supervisión de la salud estructural en los aviones no tripulados del INTA

M. Frövel, J.G. Carrión, J.M. Pintado, J. Cabezas

Instituto Nacional de Técnica Aeroespacial "Esteban Terradas", INTA frovelm@inta.es

RESUMEN

La medición de cargas en vuelo y la supervisión de la salud estructural (HUMS, del inglés: Health and Usage Mointoring System) de aviones no tripulados (UAV) es de un interés creciente no sólo para estimar la vida de fatiga restante, sino también para evaluar de una manera rápida y precisa los daños recibidos por aterrizajes duros y ráfagas que pueden provocar daños estructurales significativos, lo que es especialmente importante para las estructuras de los UAVs fabricados en material compuesto, donde el daño producido es a menudo poco visible. La supervisión de las cargas y posibles daños producidos en vuelo ofrece al equipo de mantenimiento una herramienta práctica que permite reponer el UAV rápidamente tras una misión, lo que incrementa su disponibilidad.

El INTA está desarrollando UAVs para reconocimiento y vigilancia desde hace más de dos décadas. Actualmente se está desarrollando un HUMS para el nuevo UAV de altitud media y larga autonomía, MILANO, cuya estructura es de material compuesto carbono/epoxi. El sistema implica una red de múltiples sensores de fibra óptica que miden deformación y temperatura en puntos estructurales de alto interés del fuselaje y las alas. El HUMS del MILANO está basado en un sistema desarrollado y comprobado en el UAV táctico del INTA, llamado SIVA, donde se ha instrumentado el fuselaje central, un ala, el tren de aterrizaje y un estabilizador. Los datos obtenidos han sido utilizados para calcular las cargas en vuelo. Los efectos térmicos han sido compensados mediante mediciones de temperaturas y curvas de calibración.

El trabajo presenta los resultados obtenidos en los ensayos de vuelo del SIVA, los equipos y sensores utilizados y explica el HUMS del nuevo UAV MILANO.

PALABRAS CLAVE: Aviones no tripulados, monitorización en vuelo, estructuras de material compuesto, sensores de fibra óptica, HUMS, UAV

1. INTRODUCCIÓN

Los aviones no tripulados (UAV, Unmanned Air Vehicles, o también llamados Remotely Piloted Aircraft Systems, RPAS), son de creciente interés para múltiples aplicaciones tanto en aviación civil como militar. Diferentes y muy variados diseños están ya en el mercado para funciones de vigilancia y reconocimiento, como blancos



aéreos e incluso como medios de combate. En la mayoría de los casos, las estructuras están hechas de material compuesto carbono/polímero (CFRP) para aprovechar sus altas propiedades específicas. Las estructuras de CFRP son, normalmente, producto de elementales o subestructuras encoladas, para optimizar el peso estructural, ofrecer una introducción óptima de las cargas y evitar concentraciones de esfuerzos alrededor de los agujeros, pero también son necesarios uniones remachadas en algunos puntos altamente cargados como en las anclajes de los alas exteriores.

La monitorización de las cargas en vuelo de los UAVs es de alto interés no solamente para medir las cargas en vuelo y estimar con estos datos la vida remanente a fatiga de la estructura, sino también para evaluar rápidamente y con alta fiabilidad, sobrecargas de la estructura debidas a ráfagas, aterrizajes duros y/o impactos de objetos. Los UAVs no tienen un piloto abordo que pueda informar de estos eventos después de cada vuelo, sino que requieren un reconocimiento automatizado de estas incidencias. Esto es de especial interés para estructuras hechas de CFRP donde apenas se aprecian impactos que dañen la estructura, ya sean puntuales de alta velocidad o globales de baja velocidad, si no sobrepasan cierto nivel de energía. La monitorización en vuelo de los UAVs permite una rápida puesta en marcha del avión después de cada vuelo, lo que incrementa la disponibilidad del vehículo. Las técnicas convencionales de inspección no-destructiva que pueden detectar daños estructurales, consumen un tiempo estimable y requieren personal altamente calificado.

Hay pocos casos conocidos de ensayos en vuelo de UAVs monitorizados. Aparte de los ensayos realizados por el INTA con el avión táctico SIVA (Sistema Integral de Vigilancia Aérea) [1,], [2], se conocen ensavos en vuelo realizados por un grupo Israelí-Indio en el avión táctico NISHANT [3], el UAV tipo HERON de la Israel Aerospace Industries (IAI) [4] y las actividades de la NASA con el UAV IKAHARNA (Predator B) [5]. En todos estos ejemplos se han utilizado sensores de fibra óptica tipo redes de Bragg (FBGS) debido a sus propiedades extraordinarias respecto de la multiplexabilidad (alto número de sensores inscritos en una misma fibra), inmunidad frente a interferencias electro- magnéticas (EMI), su volumen y peso mínimo y su alta durabilidad y fiabilidad en condiciones de fatiga y de altas deformaciones. Desarrollos recientes de FBGS de alta resistencia (DTG- Draw Tower Gratings) [6], [7] son muy robustos y aptos para ser operativos en las condiciones duras de ambientes aeronáuticos. Estos sensores han sido caracterizados en el INTA en amplios rangos de temperaturas de -150°C a 200°C para aplicaciones aeroespaciales [8], [9], en condiciones criogénicas hasta 20 K [10], en condiciones secas/húmedas en fatiga [11] y embebidos dentro del mismo material estructural de CFRP o pegados en la superficie de estructuras de CFRP o metálicas. Actualmente, ningún equipo interrogador de FBGS está certificado para vuelo, aunque desarrollos de interrogadores de las compañías SMART FIBERS, INSENSYS/ EPSILON OPTICS, 4DSP y TECHNOBIS han demostrado estar preparados para ser operativos en vuelo.

Este artículo describe las actividades del INTA en la utilización de sistemas de medición de cargas en vuelo utilizando sensores tipo FBGS en sus UAVs SIVA y en el MILANO.



2. INTA ACTIVIDADES EN EL UAV SIVA

El INTA ha obtenido muchas experiencias en las últimas dos décadas en el diseño, fabricación y aplicación de sus propios desarrollos de UAVs para vigilancia, reconocimiento y blanco aéreo. Una de estos UAVs es el SIVA, un UAV táctico hecho completamente de material compuesto carbono/ epoxi a excepción de unos herrajes metálicos. El SIVA tiene una envergadura de 6m, 40kg de carga útil, un techo de vuelo de 4000m y un autonomía de hasta 6 horas. Su estructura está fabricada en fibra de carbono de alta resistencia y una matriz de resina epoxi. El fuselaje es un diseño monolítico y las alas están hechas en una combinación de diseño monolítico y sándwich para ofrecer espacio para el tanque integrado de combustible.



Fig. 1. El UAV táctico SIVA del INTA hecho de material compuesto mostrando el trazado y los puntos de medición del sistema de monitorización de cargas

Un SIVA operado por el INTA ha sido instrumentado con una red de 15 sensores tipo FBGS para medir deformaciones y temperaturas en puntos críticos de diseño, Fig. 1. El uso de las fibras ópticas frente a sensores eléctricos tipo galgas extensométricas, tiene la ventaja de un menor peso de la instalación, una larga durabilidad y una total inmunidad frente a interferencias electromagnéticas. Las deformaciones de la estructura del SIVA han sido monitorizadas durante varios ensayos en vuelo y han sido calculadas cargas de vuelo. Dos diferentes tipos de FBGS robustos han sido montados: sensores pegados individualmente y sensores pre-montados en parches (incorporando dos sensores orientados a 0° y 90° y un sensor de temperatura).





Fig. 2. Izqd.: Resultados de un ensayo en vuelo mostrando las distintas fases de vuelo. Dcha.: Detalle de tres segundos del momento de tomar tierra demostrando las cargas medidas en el tren de aterrizaje, el anclaje del ala y del ala exterior

El SIVA está equipado con un interrogador de sensores tipo FBGS de la compañía INSENSYS/ EPSILON OPTICS. Los sensores están integrados en un ala externa, la fijación del ala al fuselaje, el fuselaje central y el posterior, un estabilizador y el tren de aterrizaje. El interrogador almacena los datos de vuelo en una tarjeta tipo SD que es extraída después de cada vuelo para el análisis de los datos. Los efectos de la temperatura a las mediciones de deformaciones están compensadas utilizando datos de calibración realizados anteriormente y mediciones de temperaturas en vuelo. Los ensayos de vuelo están enfocados a demostrar el funcionamiento fiable del sistema de monitorización, de los sensores, del ruteado y del proceso de análisis de datos en condiciones reales de servicio. La Fig. 2 muestra datos de un vuelo corto de 20 minutos con los fases de carreteo, despegue, crucero, maniobras y aterrizajes y el detalle del momento de tomar tierra, donde aparecen las cargas más elevadas del vuelo.

3. INTA ACTIVIDADES EN EL UAV MILANO

El UAV MILANO es un desarrollo del INTA para operaciones de larga duración y un mediano o alto techo de vuelo, MALE o HALE, respectivamente, Fig. 3. Su estructura mayormente monolítica está hecha de CFRP de fibra de carbono de alta resistencia con modulo intermedio y una matriz de epoxi avanzada que permite el curado fuera de autoclave. El MILANO tiene una envergadura de 12,5 m, un techo de vuelo de unos 9000 m y una autonomía de unos 20 h. Las aplicaciones del MILANO están enfocadas a reconocimiento, vigilancia, adquisición/designación de blancos, entrenamiento de operadores, detección y monitorización de fuegos forestales, control de fronteras y plata-forma tecnológica para I+D. El primer vuelo se espera para finales del 2015.





Fig. 3. El UAV MILANO en la fase de integración

El MILANO va a ser equipado con un sistema de medición de cargas en vuelo y la supervisión de la salud estructural (HUMS- del inglés: Health and Usage Mointoring System) que consiste en un interrogador de sensores de fibra óptica tipo FBGS desarrollado por la compañía TEMAI INGENIEROS y el INTA, el ruteado de las fibras ópticas y FBGS de alta resistencia tipo "drawtower" de la compañía FBGS TECHNOLOGIES, integrados en el ala central, las alas exteriores, el fuselaje central y posterior y el tren de aterrizaje central. Los objetivos del sistema son:

- Monitorización de las cargas en vuelo
- Monitorización de eventos especiales como ráfagas y aterrizajes duros
- Verificación de datos de diseño
- Colección de datos de vuelo para certificación
- Detección de daños estructurales

Se pretende medir la deformación de la estructura en los puntos señalados y las temperaturas en varios puntos para realizar la compensación térmica. Los datos de vuelo van a ser extraídos después de los vuelos mediante conexión de Ethernet y se realizarán la evaluación de los datos en tierra. La monitorización de eventos especiales provocados por ráfagas y aterrizajes duros son de un especial interés para el operador de los UAVs para evaluar medidas de mantenimiento adecuados y garantizar reponer el UAV en tiempos lo más cortos posibles. Los datos de cargas obtenidos en vuelo son de alto interés para la verificación y optimización del diseño del UAV. Estos datos pueden ser utilizados para la certificación del UAV donde se requiere el conocimiento detallado de las cargas reales de vuelo de la estructura.

4. CONCLUSIONES

La monitorización de cargas en vuelo utilizando sensores de fibra óptica tipo FBGS e interrogadores autónomos ha sido demostrada satisfactoriamente en ensayos en vuelo del UAV táctico SIVA del INTA. Los 15 FBGS integrados han medido deformaciones y temperaturas operativas del UAV en vuelo y la evaluación de datos en tierra y la compensación térmica de las mediciones de deformaciones ha sido realizada exitosamente. Las experiencias obtenidas han sido utilizadas para diseñar un sistema



más ambicioso para el UAV tipo MALE del INTA llamado MILANO, donde se van a integrar un sistema de monitorización de cargas en vuelo y detección de daños estructurales. Este sistema tipo HUMS va a permitir monitorizar la estructura de material compuesto del UAV a lo largo de su vida operativa y ofrece ser una herramienta para el mantenimiento de la aeronave.

REFERENCIAS

- FRÖVEL M, CARRIÓN G, PINTADO JM, (2010) Structural Loads Monitoring of Unmanned Air Vehicle, EWSHM-10, ISBN 978-1-60595-024-2, Sorento, Italia.
- [2] CARRIÓN G, FRÖVEL M., PINTADO J.M., "Supervisión en salud estructural en plataformas aeroespaciales mediante sensores de fibra óptica", Boletín de observación tecnológica de Defensa, Nº 33. 4º Trimestre, 2011
- [3] KRESSEL, HANDELMAN A, BOTSEV Y, BALTER J, GUEDJ P, GORBATOV N., TUR M., PILLAI ACR, PRASAD M. H., GUPTA N., JOSEPH A. M. AND SUNDARAM R., Evaluation of flight data from an airworthy structural health monitoring system integrally embedded in an unmanned air vehicle, EWSHM-12, Dresden, Germany, ISBN_978-3-940283-41-2,pp: 1004-1007, 2012
- [4] KRESSEL I., BALTER J., MASHIACH N., SOVRAN I., SHAPIRA O., SHEMESH N.Y., GLAM B., DVORJETSKI A., YEHOSHUA T., TUR M., "High speed in-flight structural health monitoring system for medium altitude long endurance unmanned air vehicle", Nantes, France, 2014.
- [5] www.nasa.gov/centers/dryden/history/pastprojects/WSFM/index.html,
- [6] CHOJETZKI C., ROTHHARDT M., OMMER J., UNGER S., SCHUSTER K., MÜLLER H.R., "High-reflective Draw-tower fiber Bragg gratings-arrays and single gratings of type II"; Optical Engineering, Vol 44 (6), June 2005.
- [7] ROTHHARDT M, CHOJETZKY C, MÜLLER HR: High mechanical strength single pulse draw tower gratings, Proc. SPIE Vol. 5579, Part A, pp. 127-135, 2004
- [8] FRÖVEL M., DEL OLMO E., PINTADO J.M.; "Optical fiber Bragg grating sensors embedded in CFRP composites for structural health monitoring of aerospace structures"; Proceedings of the Adaptronic Congress 08, Berlin
- [9] FRÖVEL M., CARRIÓN G., GUTIÉRREZ C., MORAVEC C., PINTADO J. M. Temperature and humidity dependent performance of FBG- strain sensors embedded in carbon/epoxy composites, SPIE Smart Structures/NDE, 16th annual international symposium, San Diego, USA, 2009
- [10] FRÖVEL M., GÜEMES A. PINTADO J.M., OLMO E., OBST A.; "Multiplexable Fiber Bragg grating temperature sensors embedded in CFRP structures for cryogenic applications", EWSHM Granada, Spain, 2006
- [11] M. FRÖVEL, E. DEL OLMO, G. CARRIÓN, J. M. PINTADO, "Influence of Fatigue Loads and Temperature on the Response of FBGS embedded in Composite Material for Aerospace Applications", EWSHM-10, ISBN 978-1-60595-024-2, Sorento, Italia, 2010
- [12] J. SIERRA, M, FRÖVEL, E. DEL OLMO, A. GÜEMES, J.M. PINTADO (2014) A robust procedure for damage identification in a lattice spacecraft structural element by strain field pattern recognition techniques", ECCM, Sevilla, Spain.



Inspección no destructiva de la tolerancia al daño generado por impactos de baja energía de laminados de bioresina reforzada con vidrio antes y después de su inmersión en agua de mar

F.R. Valencia¹, <u>A. Lopez-Arraiza¹</u>, J.C. Suarez², J.I. Múgica³, J. Aurrekoetxea³

- 1. Departamento Ciencias y Técnicas de la Navegación, Máquinas y Construcciones Navales, Universidad del País Vasco (UPV/EHU), España.
- 2. ETSI Navales. Universidad Politécnica de Madrid, España.
- Departamento de Mecánica y Producción Industrial, Mondragon Goi Eskola Politeknikoa (MGEP), Mondragon Unibertsitatea, España. alberto.lopeza@ehu.es

RESUMEN

Este trabajo de investigación estudia el daño generado por impactos de baja energía de laminados de una bioresina reforzada con fibra de vidrio, antes y después de su inmersión en agua de mar, durante un periodo de bioactividad marina de seis meses. Los impactos biaxiales de baja energía se llevaron a cabo con un equipo de caída de dardo a distintos niveles de energía (3 J, 20 J y 30 J) siempre por debajo del umbral de perforación del material. Como resultado de los ensayos de impacto se observa una caída del 11% en los umbrales de fuerza en el material tras inmersión en agua de mar debido a una pérdida de rigidez transversal del material, como se corrobora en las inspecciones por ultrasonidos.

PALABRAS CLAVE: bioepoxi, impacto, ultrasonidos.

1. INTRODUCCIÓN

En las últimas décadas, la utilización de materiales compuestos de matriz polimérica reforzada con fibras sintéticas como el vidrio o el carbono, se ha generalizado en la mayoría de los sectores industriales, entre ellos el aeronáutico, el de automoción, el eólico o el naval [1-3]. Concretamente, en el sector náutico o naval, los laminados de fibra de vidrio se utilizan en numerosas aplicaciones entre las que destacan la construcción de cascos de pequeñas y medianas embarcaciones [3].

Este hecho se debe fundamentalmente a las indiscutibles ventajas que presentan en cuanto a resistencia mecánica específica, bajo peso y posibilidad de realizar piezas de distintos tamaños y diseños a medida. Sin embargo, presentan una doble problemática, por un lado su elevada dependencia del petróleo y por otro la generación de residuos tras su fin de vida.



En consecuencia, la comunidad científica se está centrando en el desarrollo de nuevas resinas de origen renovable reforzadas con fibras sintéticas y/o naturales que reduzcan el impacto medioambiental de los productos fabricados con estos laminados [4-6].

Este trabajo de investigación estudia el daño generado por impactos de baja energía de laminados de una bioresina reforzada con fibra de vidrio, antes y después de su inmersión en agua de mar, durante un periodo de bioactividad marina de seis meses. Los impactos biaxiales de baja energía se llevaron a cabo con un equipo de caída de dardo a distintos niveles de energía (3J, 20J y 30J) siempre por debajo del umbral de perforación del material. Posteriormente y por medio de la inspección por ultrasonidos, se obtiene el daño estructural del material.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1 Materiales

La resina utilizada como matriz ha sido la SuperSap®, resina epoxídica procedente de materiales renovables y suministrada por Entropy Resins. El porcentaje de resina:catalizador fue de 100:33 en peso. Como refuerzo se utilizaron fibras de vidrio (E) tipo mat con un gramaje de 600 g/m². Los laminados se obtuvieron mediante el proceso de infusión en vacío con 10 capas de fibra de vidrio como refuerzo. Las dimensiones de los laminados de composite fueron: 350 mm x 350 mm x 4 mm, con un porcentaje final de fibra del 52 % en peso.

2.2 Ensayos de impacto de baja energía

Los ensayos de impacto biaxial de baja energía se han llevado a cabo en una máquina de caída de dardo instrumentado comercial Fractovis Plus. La máquina básicamente consta de dos partes: la cruceta móvil o impactor y la base. El impactor está compuesto por el portamasas y el indentador instrumentado.

El impactor utilizado ha sido instrumentado con una célula de carga de 20 kN, junto con el indentador de cabeza semiesférica y 20 mm diámetro. El utillaje utilizado ha sido una base plana con forma de cilindro que presenta un agujero pasante de 40 mm de diámetro. El ensayo de impacto biaxial consiste en dejar caer desde una altura variable un impactador de cabeza semiesférica, que colisionará en el centro de una probeta amordazada sobre el utillaje con una energía de impacto (E_0) determinada.

De los laminados fabricados se mecanizaron 10 probetas de dimensiones: 70 mm x 70 mm. de las cuales 5 se sumergieron en agua de mar durante un periodo de bioactividad marina de seis meses. Posteriormente, el material sin sumergir y tras inmersión en agua de mar, se sometió a ensayos de impacto desde $E_0=3J$ hasta $E_0=30J$, a temperatura ambiente.

2.3 Inspección del daño por ultrasonidos

Una vez impactadas las probetas, tanto sin sumergir como las sumergidas en agua de mar, a diferentes niveles de daño, se inspeccionaron mediante la técnica de ultrasonidos



por inmersión. Para este ensayo el palpador de 1 MHz y la probeta, son sumergidos en una piscina con agua como medio acústico, de tal manera que no se requiere tener contacto entre ellos.

Para estos ensayos se utilizó un equipo de inspección por ultrasonidos marca TECNITEST C-SCAN que proporciona imágenes del daño generado en el material, en una escala de 25 colores que varían de decibelio en decibelio empezando en 0 Db de atenuación.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El resultado de cada ensayo de impacto es una curva fuerza-tiempo que representa la fuerza aplicada sobre el percutor durante el tiempo de contacto entre éste y la probeta. Los valores característicos de estas curvas son la fuerza máxima ($F_{máx}$) que se alcanza durante el impacto y el tiempo de contacto total (t_c).

En la Figura 1 se observan las curvas (F-t) para ensayos de impacto subcrítico con energía incidente de E_0 =3J. Se puede observar que el material sin inmersión presenta un valor de $F_{máx}$ = 2759,16 N y el material sumergido de $F_{máx}$ = 2639,19 N. Respecto al tiempo de contacto, el material sin sumergir tiene t_c= 3,52 ms y el sumergido t_c= 3,79 ms. Estos resultados indican una pérdida de rigidez transversal del material por efecto de su inmersión en agua de mar [8, 9].



Fig. 1. Curva F-t para energía de impacto E_0 = 3J, sin inmersión y tras inmersión en agua de mar

En la Figura 2 se observan las imágenes de las probetas impactas e inspeccionadas por ultrasonidos. Se puede observar que el daño es más localizado en la probeta sin sumergir (Figura 2a) y más extendido en la probeta que ha permanecido 6 meses sumergida en agua de mar. Este hecho corrobora la pérdida de rigidez del material observado en la gráfica F-t anteriormente descrita.





Fig. 2. Probetas impactadas a E_0 = 3 J e inspeccionadas por ultrasonidos (a) sin inmersión y (b) tras 6 meses en agua de mar

En la respuesta del material a E_0 = 20 J se observa daño por delaminación en el material sin inmersión. Sin embargo, en el material sumergido en agua de mar a la misma energía inicidente (E_0 = 20 J) ya se aprecia rotura de fibras. La Figura 3, correspondiente a una E_0 = 30 J, representa un impacto que genera un claro daño por rotura de fibras en el laminado. Se puede observar que se produce una pérdida de simetría en ambas curvas y un incremento del tiempo de contacto, siendo mayor en el material tras inmersión. Las fuerzas pico aumentan considerablemente $F_{máx}$ = 8190,44 N (sin inmersión) y $F_{máx}$ = 7404,80 N (tras inmersión). A este nivel de energía incidente se observan fenómenos de delaminación y rotura de fibras [9].



Fig. 3. Curva F-t para energía de impacto E₀= 30J, sin inmersión y tras inmersión en agua de mar

En la Figura 4 se observan las imágenes de las probetas impactas e inspeccionadas por ultrasonidos tras el impacto a E_0 = 30J. Se puede observar el elevado nivel de daño, delaminación y rotura de fibras, más extendido en la probeta tras inmersión en agua de mar (Figura 4b).





Fig. 4. Probetas impactadas a E_0 = 30J e inspeccionadas por ultrasonidos (a) sin inmersión y (b) tras 6 meses en agua de mar

4. CONCLUSIONES

Se fabricaron laminados con una bioepoxi reforzada con fibra de vidrio, se caracterizaron a impacto biaxial antes y después de su inmersión en agua de mar durante un periodo de bioactividad marina de 6 meses. Posteriormente, se estudió el daño generado mediante inspección por ultrasonidos. Las conclusiones más relevantes que se han obtenido son las siguientes:

- Las curvas F-t a diferentes energías de impacto, muestran una pérdida de rigidez transversal del material tras su inmersión en agua de mar. Este hecho se corrobora por los menores valores de fuerza máxima (Fmáx) y mayores tiempos de contacto (t_c) del percutor con las probetas sumergidas.
- Los ensayos por ultrasonidos muestran que los impactos en el material seco, se encuentran restringidos justo a la zona de interacción entre el impactor y la pieza, mientras que en el material sumergido, el daño por el impactor se extiende a una zona más amplia creando un gradiente de daño en el material a medida que aumenta la energía de impacto.
- La pérdida de propiedades a impacto en el laminado sumergido, indica que la resina bioepoxi ha sufrido un proceso de degradación, tanto por el contacto directo con el agua de mar como por la radiación UV.

AGRADECIMIENTOS

Se agradece a la Estación Marina de Biología y Biotecnología Experimentales de Plentzia (Plentziako Itsas-Estazioa – PIE) perteneciente a la Universidad del País Vasco (UPV/EHU) por la disposición de sus instalaciones para la realización del presente trabajo de investigación.

REFERENCIAS

- 4. KELKAR, A.D., TATE, J.S. Y CHAPHALKAR, P. (2006). Performance evaluation of VARTM manufactured textile composites for the aerospace and defense applications. *Materials Science and Engineering*, *132*, *pp.126-128*.
- 5. CORUM, J.M., BATTISTE, R.L., Y RUGGLES-WRENN, M.B. (2003). Lowenergy impact effects on candidate automotive structural composites. *Composites Sci. Technol.*, 63, pp. 755-769.
- 6. MOURITZ, A.P., GELLERT, E., BURCHILL, P. Y CHALLIS, K. (2001). Review



of advanced composite structures for naval ships and submarines. *Composite Structures*, 53, pp. 21–42.

- 7. AL-OQLA, F.M. Y SAPUAN, S.M. (2014). Natural fiber reinforced polymer composites in industrial applications: feasibility of date palm fibers for sustainable automotive industry. *J. Clean. Prod.*, *66*, *pp.* 347-354.
- 8. JOHN, M.J. Y THOMAS, S. (2008). Biofibres and biocomposites. Carbohydr . Polym., 71, pp. 343-364.
- 9. MARROT, L., BOURMAUD, A., BONO, P. Y BALEY, C. (2014). Multi-scale study of the adhesion between flax fibers and biobased thermoset matrices. *Mater Des*, 62, pp. 47-56.
- 10. CORRADI, S., ISIDORI, T., CORRADI, M., SOLERI, F. Y OLIVARI, L. (2009). Composite boat hulls with bamboo natural fibres. *International Journal of Materials* & *Product Technology*, *36*, *pp.* 73-89.
- 11. FERABOLI, P. Y KEDWARD, K. T. (2006). A new composite structure impact performance assessment program. *Composites Science and Technology, 66, PP.* 1336-1347.
- 12. AGIRREGOMEZKORTA, A., MARTÍNEZ, A.B., SÁNCHEZ-SOTO, M., ARETXAGA, G., SARRIONANDIA, M. Y AURREKOETXEA, J. (2012). Impact behaviour of carbon fibre reinforced epoxy and non-isothermal cyclic butylene terephthalate composites manufactured by vacuum infusion. *Composites Part B: Engineering*, 43, pp. 2249-2256.



Optimización de transductores Phased Array para la inspección de materiales compuestos

M. Acebes, D. Flórez, N. Thorpe, M. Aguado Tecnitest Ingenieros; Madrid, Spain <u>macebes@tecnitest.com</u>

RESUMEN

La utilización de materiales compuestos y su aplicación en diferentes sectores industriales está aumentando significativamente en los últimos años. En el caso de la industria aeronáutica, el empleo de estos materiales puede llegar a superar el 50% en peso, siendo inspeccionados casi al 100% mediante ensayos no destructivos basados en la propagación ultrasónica.

En este sentido, la introducción de la técnica de Pulso-Eco con Phased-array (PA), frente a los ultrasonidos convencionales, ha constituido un paso adelante en la evolución del método permitiendo aumentar la productividad de las inspecciones. Sin embargo, el empleo de palpadores ultrasónicos conlleva la necesidad de utilizar un elemento acoplante.

En este trabajo se aborda la optimización de "sliding probes" o palpadores deslizantes abarcando tres aspectos principales: un nuevo material de acoplamiento con una mejor relación señal / ruido y mayor resistencia al desgaste que los existentes hasta ahora, así como la mejora del comportamiento ultrasónico del palpador y de los aspectos constructivos facilitando su uso en las tareas de inspección.

PALABRAS CLAVE: Ultrasonidos, Phased array, Acoplamiento en seco, sliding probes, Inspección de materiales compuestos.

1. INTRODUCCIÓN

A la hora de llevar a cabo el control de calidad de piezas fabricadas en materiales compuestos, se viene haciendo uso de ensayos por ultrasonidos, lo que permite la inspección de casi el 100% de los elementos de la estructura primaria.

En este trabajo se aborda la introducción de la técnica de Pulso-Eco con Phased-array (PA) Esta técnica presenta importantes ventajas frente a los ultrasonidos convencionales, permitiendo incrementar la productividad de las inspecciones gracias a la utilización de multi-elementos.

Sin embargo, para su aplicación, sigue siendo necesario utilizar un medio acoplante que permita la introducción del haz ultrasónico en la pieza a inspeccionar. En casos



especiales puede utilizarse aire pero a muy bajas frecuencias, siendo el agua el medio más ampliamente utilizado, bien sea de forma local o total. Sin embargo, este tipo de acoplamiento presenta ciertas desventajas sobre todo en lo que a aplicación en servicio se refiere.

Se conocen materiales con propiedades de transmisión similares al agua, como la reolita, que son utilizados en la fabricación de suelas para palpadores pero no son adecuados para llevar a cabo barridos de forma efectiva. De esta manera, desde hace algunos años comenzaron a utilizarse materiales de caucho, basados en polímeros de polibutadieno, con propiedades ultrasónicas similares al agua, que fueron integrados en las sondas de inspección de CFRP en dos formatos: palpadores deslizantes o "sliding probes" y palpadores rodantes, o "Wheel probes".

El propósito de este estudio es optimizar los transductores phased array, en relación a tres aspectos principales: acoplamiento y comportamiento ultrasónico, de forma que sea posible un acoplamiento en seco facilitando asimismo su uso en las actividades de inspección.

2. TRANSDUCTORES PHASED ARRAY

En su forma más simple, se puede pensar en un palpador Phased Array como una serie de elementos individuales de menor tamaño que los transductores convencionales, que pueden ser pulsados en grupo para generar frentes de onda direccionalmente controlables. De esta forma es posible realizar inspecciones a muy alta velocidad con un único transductor.

Las respuestas producidas por los transductores PA, están relacionadas con los parámetros de diseño así como con la frecuencia, tamaño, amortiguación mecánica, y parámetros de excitación. Estos parámetros dimensionales pueden verse en la Figura 1



Fig. 1. Parámetros de un palpador Phased Array

En este tipo de palpadores los frentes de onda individuales, se combinan a su vez de manera constructiva y destructiva en un solo frente de onda que viaja a través del material de ensayo y se refleja en las grietas, discontinuidades y límites del material, como cualquier onda ultrasónica convencional.

3. NUEVO MATERIAL PARA EL ACOPLAMIENTO EN SECO

Desde hace algunos años se ha utilizado el acoplamiento seco para inspecciones por



ultrasonidos como son: pruebas de nodularidad, palpadores rodantes (tanto monocristal como multicristal), palpadores deslizantes y ensayos en puntos de soldadura. El objetivo de este estudio ha sido el desarrollo de una nueva goma que permita un acoplamiento seco para las aplicaciones anteriormente citadas mejorando las propiedades de los materiales existentes (en adelante material tipo 'R').

Partiendo de este material tipo 'R', modificando algunas de sus características se crearon dos nuevas muestras muestra A y B. Para los dos materiales obtenidos se realizaron estudios de atenuación. Los resultados en la muestra 'A' fueron muy prometedores, sin embargo para la muestra tipo 'B' la atenuación fue demasiado alta.

Posteriormente, se llevó a cabo una comparación entre los materiales 'A' y 'R', a diferentes frecuencias: 10 MHz, 5 MHz y 1MHz. Los resultados se muestran en la Tabla 1:

	Primer eco. Material 'R'			Primer eco. Material 'A'		
Frecuencia	Altura	Ganancia.	Veloc.	Altura	Ganancia.	Veloc.
	pantalla	(dB)	(m/s)	pantalla	(dB)	(m/s)
10MHz	80%	61	1531	80%	59	1564
5MHz	80%	29	1529	80%	26	1508
1MHz	80%	18,5	1463	80%	18,5	1431

- Se obtuvo una velocidad similar a la del agua (~1500m/s).
- La relación señal/ruido fue excelente y los ensayos sobre defectos conocidos dieron buenos resultados.
- Los ensayos de resistencia al desgaste mostraron que este material trabajaba bien en este sentido.

Por tanto el material 'A' puede considerarse como una buena alternativa para aplicaciones tales como nodularidad, palpadores rodantes y deslizantes en las que un material más rígido proporciona una adecuada durabilidad. Sin embargo, son menos adecuados para aquellas aplicaciones donde la goma debe adaptarse a la forma de la superficie.

4. SELECCIÓN DE LOS PARÁMETROS DE UN PALPADOR PHASED ARRAY

La elección de los transductores está, en última instancia, condicionada a las necesidades de la aplicación final, si bien hay que tener en cuenta el compromiso que existe entre la selección de la de sus características geométricas y otros aspectos claves, tales como la capacidad de dirección del haz, la aparición de lóbulos no deseados, el enfoque y la complejidad de la fabricación.

El caso de estudio se han tenido en cuenta los siguientes aspectos:

4.1 Frecuencia y sensibilidad de la inspección

En un ensayo, la frecuencia determina la capacidad de penetración en el material, de



forma que el haz ultrasónico no se atenúe más allá de lo necesario para que los ecos de los posibles defectos sean claramente identificables respecto al ruido.

La sensibilidad para la detección del tamaño del defecto es del orden de la longitud de onda ultrasónica en el medio. Conocida la velocidad de propagación ultrasónica en un medio puede determinarse el valor de la longitud de onda (λ) en función de la frecuencia utilizada y por tanto la sensibilidad.

4.2 Pitch/paso del array, tamaño de los elementos y apertura

Para poder hacer la elección es necesario tener en cuenta dos aspectos genéricos:

- En cuanto al pitch, dimensiones de los elementos del array y número total de elementos, es necesario atenerse a las combinaciones ofrecidas por los fabricantes.
- Las dimensiones del área activa que ofrecen los equipos PA está igualmente limitada

La elección de la apertura pasiva o elevación es un elemento de decisión clave: debe ser igual o superior al tamaño del defecto mínimo que se quiere/puede detectar según la frecuencia del ensayo a fin de que el defecto puede ser "enfocado" por el haz en su totalidad en la dimensión espacial correspondiente.

Respecto al número de elementos de la apertura activa, debe acercarse lo más posible a la dimensión de la elevación o apertura pasiva a fin de tener un área similar a un cuadrado y no privilegiar la sensibilidad lateral espacial en ninguna de las dos direcciones ortogonales del haz. Así las características de una array con una ley de apertura que produce una superficie activa cuadrada pueden ser asimiladas a las de un palpador monocristal cuadrado de la misma superficie.

4.3 Espesor del retardo

En este punto es necesario valorar dos aspectos importantes en la inspección, el tamaño del campo próximo y la presencia de segundos o posteriores rebotes en el A-scan pues ambos van a tener una importancia fundamental a la hora de dimensionar el tamaño del "delay" o retardo del acoplamiento.

Además, ha de haber una columna de agua (o delay de goma de propiedades ultrasónicas equivalentes, como es nuestro caso) cuya longitud sea ese 70% de N (en agua). Dicho de otra forma, 70% de ese campo próximo tiene que haberse neutralizado en el delay antes de entrar en la pieza.

Sea t_1 el espesor del retardo y t_2 el espesor de la pieza a inspección. Un cálculo inmediato de tiempos de vuelo dice que para evitar que el eco de segundo viaje de la entrada en la pieza llegue antes que el eco de fondo de la pieza y entremezclado con ecos del interior de la pieza, es preciso que: $t_1 > t_2/2$

Si $t_2 = t_1$ ambos ecos coincidirían cuando la velocidad del haz ultrasónico en el retardo sea la mitad que en la pieza, lo que aproximadamente sucede en el caso que nos ocupa.



Por tanto, a fin de alejar ambos ecos entre sí y evitar la aparición de este fenómeno; ecos entremezclados de primer viaje con ecos de segundo viaje o ecos fantasmas, parece razonable establecer el siguiente criterio de relación entre espesores de retardo y pieza: $t_1 > t_2$.

Por lo tanto se tiene que el valor de t₁ ha de cumplir dos requisitos simultáneamente:

- t₁ sea mayor que el espesor de la pieza
- t₁ sea igual o mayor que el 70% del campo próximo del palpador en agua

4.4 Divergencia del haz y presencia de lóbulos laterales

En todos los casos se ha calculado el valor de divergencia del haz a partir del campo próximo.

$$\alpha = \arcsin\left(0.514 \cdot \lambda/A\right) \tag{1}$$

Los valores obtenidos están por debajo de 3 grados lo que indica que se trata de un haz muy recto.

Respecto a la presencia de lóbulos laterales, ha de cumplirse que e (tamaño del elemento) $<\lambda/2$, para asegurar que éstos no aparezcan. En cualquier caso éste no es un aspecto crítico, ya que aunque $<\lambda/2$ no se cumpla:

- La estructura de los propios laminados no parece favorable a la propagación de esos haces laterales.
- Los haces correspondientes se quedan en el retardo y no entran en la pieza.

Al mismo tiempo es necesario un compromiso entre el campo cercano calculado y la atenuación en el retardo de acuerdo con la frecuencia empleada de forma que la señal no se atenúe en exceso.

5. ASPECTOS CONSTRUCTIVOS

Una vez seleccionados los parámetros "ultrasónicos" inherentes del palpador PA, un aspecto importante a considerar es el diseño de los aspectos constructivos que rodean tanto al palpador como al retardo:

- La goma del retardo debe tener una pequeña convexidad en su lado inferior para que se adapte mejor a la superfície.
- La carcasa debe evitar abombamiento lateral del retardo.
- El conjunto debe tener elementos que garanticen que el eje transversal del palpador se mantenga paralelo a la pieza a inspeccionar (sin balanceo) y eviten igualmente el cabeceo, de forma que el haz ultrasónico entre perpendicularmente a la superficie de la pieza en cada punto.
- Además hay que considerar aquellos aspectos que afectan a la mejora de la productividad, tales como:
 - Disponer de un rango de anchuras para las diferentes dimensiones de las piezas.



- Disponer de encoders de posición que puedan instalarse a 90 grados.
- Cable suficientemente largo, que permitan inspeccionar de una sola pasada sin tener que mover el equipo PA.
- La carcasa no ha de tener una excesiva anchura a los lados del primer y último elemento para evitar que esas zonas muertas sean demasiado anchas
- El conjunto ha de poder utilizarse de forma ergonómica y permitir el guiado del A-Scan con cierta facilidad

Un diseño de la sonda obtenida que satisface las indicaciones se muestra en la Figura 2



Fig. 2. Características de la sonda

6. CONCLUSIONES

A lo largo de este trabajo se ha presentado, tomando como partida los ya existentes, un nuevo material para el acoplamiento en seco. Además, se ha analizado una selección de los parámetros que se utilizarán en las inspecciones por Pulso-Eco con transductores phased-array. Finalmente se ha presentado un diseño de palpador que permita mejorar la productividad de los ensayos.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido parcialmente financiado por CDTI en el marco del proyecto CEN.20101009 (Programa CENIT).

REFERENCIAS

- 1. AITM6-0011 Airbus Test Method for Inspection Processes: Non Destructive Inspection of Composite Parts. Issue 7. December 2011.
- 2. AITM6-0016 Airbus Test Method For Inspection Processes: Evaluation of phasedarray ultrasonic inspection.
- 3. AITM6-4005 Airbus Test Method for Inspection Processes. Issue 9. January 2012.
- 4. AITM6-4010 Airbus Test Method For Inspection Processes: Inspection of fibre composites by ultrasonic phased array technique. Issue 4, April 2010.
- 5. Basic theory of PA Ultrasonic Probes http://www.olympus.com.



Inspección automatizada de composite no curado con termografía PPT

L. Franco¹, F. Vidal¹, A. Selas, R. Escolano, P. G. Tahoces

- 1. Robótica y Control, Centro Tecnológico AIMEN, España.
- 2. Coasa Composites, España.
- 3. CITIUS, Universidade de Santiago de Compostela, España. lfranco@aimen.es

RESUMEN

Se ha desarrollado un sistema para inspección no destructiva sin contacto de material compuesto en fibra de carbono. El sistema se basa en una modalidad de termografía activa denominada termografía pulsada de fase, en la cual la pieza a inspeccionar se ilumina con focos halógenos para su calentamiento. Se han analizado probetas de material precurado para la cuantificación de la detección y se ha desarrollado un software para la detección automática de defectos.

En conjunto, el sistema se ha implementado en un demostrador preindustrial para detección de defectos en las primeras capas de material precurado.

PALABRAS CLAVE: CFRP, termografía activa, inspección no destructiva

1. INTRODUCCIÓN

La termografía activa (AIT) se ha convertido en uno de los ensayos no destructivos de mayor interés, especialmente en material compuesto, para inspección superficial y subsuperficial sin contacto (Spiessberger *et al*, Schmidt and Dutta, Cuevas *et al* [1-3]). Este trabajo presenta una solución basada en termografía activa para la inspección automatizada de composites precurados de fibra de carbono (CFRP). Para ello, se ha desarrollado la técnica y analizado en profundidad sus capacidades de inspección. En paralelo, se ha desarrollado una aplicación software para la detección automática de defectos sobre la imagen termográfica final utilizada para análisis.

La implementación de la inspección en un demostrador preindustrial aúna la parte hardware con un software de control para la ejecución autónoma de la detección, minimizando la interacción requerida por parte del usuario.

El control de calidad de materiales compuestos es de máxima importancia para obtener los más altos niveles de calidad en producción. En particular, los CFRP son esenciales para obtener estructuras ligeras de alto rendimiento.

Los materiales CFRP en las primeras etapas de producción son telas precuradas que se moldean y posteriormente se compactan antes de la etapa final de curado en autoclave. Aparecen pocas referencias en bibliografía respecto a la inspección de muestras precuradas (Cuevas *et al*, Franco *et al* [3-4]), con resultados poco prometedores debido



a las propiedades de estos materiales en estado precurado. El interés en desarrollar un método de END, caracterizar sus capacidades en detectabilidad y tiempos de proceso para su posterior adaptación a un ambiente real de producción llevó a la realización de este trabajo, enfocado a muestras precuradas de composites de fibra de carbono.

1.1 Termografía pulsada de fase

La termografía pulsada de fase (PPT) es una técnica END infrarroja en la cual la superficie de la imagen se ilumina mediante un pulso corto de calor (como focos halógenos). De esta forma, se genera un frente térmico sobre la superficie del material que lo atraviesa. Según avanza el tiempo, la temperatura de la superficie disminuye uniformemente. Si aparecen discontinuidades superficiales o subsuperficiales se genera un cambio en la distribución de temperatura que será detectada con una cámara infrarroja.

En PPT la evolución térmica de la superficie se monitoriza en el régimen transitorio, obteniendo imágenes térmicas en intervalos de tiempo regulares. Esta serie inicial es procesada para obtener una imagen termográfica final para el análisis de defectos.

El procesado de la serie de imágenes térmicas se realiza a partir de la transformación del dominio de tiempo al espectro de frecuencias en Fourier. Considerando una frecuencia de interés, se obtienen sendas imágenes de fase y de amplitud. En general, la imagen de fase presenta menos variaciones a efectos superficiales (suciedad, reflejos, etc) y es la que se suele utilizar para detección.

La termografía de fase es probablemente la técnica infrarroja más estudiada debido a su facilidad de implementación, aunque el análisis de los datos iniciales suele ser complicado para obtener una imagen procesada de alta calidad. Esto se visualiza en diferentes publicaciones como por ejemplo, Maldague, Ibarra-Castanedo *et al*, Marinetti *et al*, Maierhofer *et al* [5-9].

2. MÉTODO Y MATERIALES

2.1. Descripción del sistema de termografía

El sistema de termografía utilizado en este trabajo es una solución propia de laboratorio, con una cámara de Xenics Gobi 640 GigE, con conexión Ethernet al ordenador de control. El sistema de excitación óptica se implementó con una fuente de potencia programable SM300-100D de 3000 W (DELTA) y 2 focos halógenos de 1000 W.

Para el sistema pulsado de iluminación se utiliza una tarjeta LabJack de control, lo que permite variar el tiempo de pulso de milisegundos a segundos. Las imágenes térmicas se pueden adquirir tanto en formato de vídeo (como .avi) como en serie de imágenes (en formatos como .png u otros, tanto en 8 como en 16 bits).

Para ajustar la señal obtenida de la cámara, se deben fijar varios parámetros: ganancia de la cámara, tiempo de integración y mínimo tiempo entre frames. Estos valores se ajustan para maximizar el histograma y mejorar la calidad de la imagen final. El framerate (número de frames por segundo, fps) se define a partir de estos parámetros, y debe ajustarse para limitar el ruido en la imagen por aliasing (Ibarra-Castanedo [7]). Se ha ajustado un tiempo de iluminación de 3 s, con un framerate de 15 fps para una distancia de 400 mm. Esta distancia permite cubrir un campo de visión aproximado de 240 mm x 170 mm. El campo de visión se puede adaptar variando la distancia y con lentes de diferentes focales, pudiendo llegar a cubrir un área de 400 mm x 330 mm.



2.2. Ensayos de laboratorio

Para el ajuste final de los parámetros, se fabricaron varias probetas de CFRP en telas precuradas (prepeg), tanto en tejido (fibras cruzadas perpendiculares) como en cinta de carbono (fibras unidireccionales). Los típicos defectos después del curado (despegues, delaminaciones, restos de inclusiones) pueden relacionarse con inclusiones iniciales durante la fabricación, particularmente durante el proceso de moldeo. Pueden aparecer restos metálicos o plásticos (estos últimos de los protectores de las telas prepeg), que pueden producir delaminaciones u otros defectos después del curado de las piezas. De esta forma, se añadieron insertos de aluminio y plástico (0.15 mm y 0.06 mm de espesor respectivamente) en las probetas, con tamaños de 4 x 4, 6 x 6, 10 x 10 mm². Finalmente, se fabricaron probetas con diferentes secuencias tejido - cinta, emulando la disposición de estos materiales en producción.



Figura 1: Sistema termográfico de laboratorio (izq) y probetas CFRP (derecha), con apilado de tejido y cinta (sup) y tejido (inf).

La detectabilidad se evaluó para distintas secuencias de frames, lo que implica diferentes tiempos de procesado. Los parámetros que mejor se ajustan a una producción real se muestran en la Tabla 1.

Frames	Tiempo	Tiempo	Detectabilidad	Comentarios	
	adq. (s)	proc. (s)			
187	12.5	4	1-2: 100%, todos los	Imagen ruidosa con	
			tamaños, tejido y cinta	detectabilidad alta.	
450	30	10	1-2: 100% todos los	Buena imagen con	
			tamaños, tejido y cinta	detectabilidad alta en la	
			2-3:	primera capa (1-2).	
			<100%, 10x10 (tejido)	Capa 2-3: pueden	
			<40%, 6x6 (tejido)	detectarse pero no en	
			<100%, 6x6 (cinta)	todos los casos.	

Tabla 1: Detectabilidad y tiempos para producción.



En conclusión, para la implementación de un sistema adaptable a producción preindustrial, la solución será la inspección capa a capa durante tiempos de moldeo. Esto se consigue ajustando los parámetros al menor número de frames posible y planteando esta inspección intercalada entre los tiempos sucesivos de moldeo.

De cara al demostrador preindustrial, se plantea una adaptación del proceso de moldeo de refuerzos de CFRP, localizando 2 posiciones contiguas de una misma mesa de trabajo. Esta disposición permite realizar la inspección en cada puesto, entre los tiempos de moldeo de cada uno de los puntos de trabajo.



Figura 2: Esquema de demostrador con las 2 posiciones de moldeo.

2.3. Software de detección automática de defectos.

El software de detección de defectos, desarrollado por la USC, se orientó a la detección y localización automática de defectos en la imagen procesada de termografía. Entre las particularidades de la imagen termográfica - como por ejemplo la borrosidad - está la representación en diferentes niveles de gris de insertos de diferentes materiales (por distinto comportamiento térmico) o del mismo material a diferente profundidad. Es decir, algunos insertos se visualizan hacia blancos y otros hacia negros respecto al valor de gris del fondo (material base).



Figura 3: Pantalla de detección, inicial (izq) e integrada en el demostrador (der).



Este software incluye un preprocesado específico para el análisis de los insertos, incluyendo etapas de filtrado, segmentación y realce de estructuras. Se desarrolló una interfaz gráfica de usuario para la visualización de los defectos. Igualmente, se han generado dos archivos de configuración, para poder ajustar el valor de umbral de la detección y la ruta del archivo a analizar. Se ha completado con un archivo donde especificar tamaños para diferentes regiones de interés según la capa inspeccionada, para un análisis específico sin cubrir todo el campo de visión de la cámara termográfica.

3. DEMOSTRADOR PREINDUSTRIAL

Los resultados de este trabajo se han implementado en un demostrador preindustrial para la inspección tela a tela de material CFRP durante el proceso de moldeo.

El diseño mecánico (Figura 2) se ha realizado para cubrir dos puestos de moldeo e inspección y se adapta a diferentes tipos de mesa de trabajo, ya que cubre un movimiento de hasta 20 cm en vertical para ajustar la altura de inspección.



Figura 4: Demostrador con los dos puntos de inspección para termografía PPT.

Se ha programado un software en C# integrando todas las partes de inspección. Así, la ejecución por parte del usuario inicializa el programa (metiendo los datos de referencia), se realiza la inspección (adquisición de imágenes, procesado y detección de defectos) y finalmente se valida la inspección obtenida. En este punto, si aparecen defectos, se repite el proceso de moldeo levantando la última capa y se inspecciona de nuevo. A partir de ahí se reanuda la inspección mediante interacción con el software.

Este control no requiere un usuario experto en termografía; tan solo comienza el proceso de inspección y valida los resultados obtenidos para continuar con la inspección en la siguiente tela.

Por completitud, se genera un archivo de las imágenes procesadas (una por capa) y un fichero pdf por cada referencia que incluye los resultados de inspección en cada una de las capas de dicha referencia.



4. CONCLUSIONES

El desarrollo de un sistema de termografía activa y su implementación en un demostrador preindustrial (Figura 4) se ha realizado con una orientación clara para su inclusión en un proceso de fabricación de elementos de material detección compuesto. La inspección y detección automática permite evaluar el material antes de su curado en autoclave, minimizando defectos y reparaciones en la pieza final.

El demostrador se ha probado a nivel laboratorio; el trabajo futuro es la integración del demostrador en un ambiente industrial y la evaluación de sus capacidades y detectabilidad a lo largo de varios ciclos de trabajo.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo se enmarca dentro del proyecto DESTACAR COASA ITC-20133049, con financiación de la Xunta de Galicia, CDTI y FEDER.

REFERENCIAS

- 1. SPIESSBERGER C, DILLENZ A, ZWESCHPER Z (2010). Active thermography for quantitative NDT of CFRP components, *en Proceedings of 2nd International Symposium of NDT in Aerospace*.
- 2. SCHMIDT T, DUTTA S (2013). CFRP manufacturing process chain observation by means of automated thermography, *en Proceedings of the 5th International Symposium of NDT in Aerospace*.
- 3. CUEVAS E *et al* (2013). Non destructive testing for non cured composites: air coupled ultrasounds and thermography, *en Proceedings of the 5th International Symposium of NDT in Aerospace*.
- 4. FRANCO L *et al* (2014). A novel inspection method for locating and measuring structures in CFRP, *en Proceedings of the* 6^{th} *Symposium for NDT in Aerospace.*
- 5. MALDAGUE X (2002). Introduction to NDT by active infrared thermography, *en Materials Evaluation Vol. 6 No. 9, pp 1060-107.*
- 6. IBARRA-CASTANEDO C *et al* (2007). Inspection of aerospace materials by pulsed thermography, lock-in thermography and vibrothermography: a comparative study, *en Proceedings of SPIE, Vol. 6541, 654116-1.*
- 7. IBARRA-CASTANEDO C (2008). Quantitative subsurface defect evaluation by pulsed phase thermography: depth retrieval with the phase, *PhD thesis*.
- 8. MARINETTI S *et al* (1999). Pulse phase thermography for defect detection and visualization, en *Proceedings SPIE 3586, Nondestructive Evaluation of Aging Aircraft, Airports and Aerospace Hardware III.*
- 9. MAIERHOFER C *et al* (2014). Validation of flash thermography using computed tomography for characterizing inhomogeneities and defects in CFRP structures. *Composites: Part B 64, p. 175-186.*



Análisis de la señal térmica de defectos en material compuesto en inspecciones no destructivas con Termografía Infrarroja

P. Venegas¹, R. Usamentiaga², L. Vega¹, I. Sáez de Ocáriz¹

- 1. Centro de Tecnologías Aeronáuticas (CTA), Parque Tecnológico de Álava, Juan de la Cierva 1, 01510 Miñano.
- 2. Department of Computer Engineering Universidad de Oviedo, Campus de Viesques, 33204 Gijón.

pablo.venegas@ctaero.com

RESUMEN

Entre las más recientes tecnologías de END encontramos la Termografía Infrarroja. La validez de esta tecnología ha sido comprobada para la detección de múltiples tipos de defectos, tanto en materiales metálicos como composites; y junto a sus características de rapidez de inspección, inocuidad para la salud y posibilidad de aplicación a distancia y sin contacto, hacen de la Termografía Infrarroja una de las más prometedoras tecnologías END de reciente desarrollo.

La Termografia Infrarroja aplicada como ensayo no destructivo se lleva desarrollando desde hace varios años. Sin embargo uno de los principales inconvenientes que hoy en día se presenta es la falta de un acuerdo común sobre el criterio a seguir para identificar correctamente la naturaleza de los defectos detectados. Así, en ocasiones se interpretan como defectos indicaciones que no se corresponden con zonas dañadas, o se confunden entre sí diferentes tipos de defectos que presentan indicaciones similares.

En este trabajo se muestran los resultados obtenidos en el desarrollo de un proceso de caracterización de defectos presentes en materiales composites con Termografía Infrarroja, mediante el análisis de su respuesta térmica ante diferentes estímulos y diferentes procesados de señales. El procedimiento finalmente definido permite automatizar la caracterización de defectos de manera eficaz.

PALABRAS CLAVE: Material compuesto, CFRP, Ensayos no destructivos, termografía infrarroja, automatización.

1. INTRODUCCIÓN

Los materiales tecnológicamente avanzados son cada vez más utilizados en la industria aeronáutica debido a sus excelentes propiedades mecánicas y su reducido peso. Sin embargo este incremento en uso de los materiales compuestos también ha originado la



aparición de una serie de nuevos defectos que son propios de este tipo de materiales, y que en múltiples ocasiones suponen dificultades en su detección para las tecnologías tradicionales de inspección. Es por esta razón que las tecnologías END deben progresar para poder superar estas limitaciones que conllevan el mayor empleo de materiales compuestos.

Entre las nuevas técnicas de END que pueden ayudar a detectar muchos de los defectos que las técnicas tradicionales no pueden, o tienen dificultades, destaca la Termografía Infrarroja (TIR). Como técnica de END, la TIR en comparación con las técnicas convencionales usadas actualmente tiene las siguientes ventajas:

- Inspección sin necesidad de contacto.
- Rapidez de inspección.
- Equipo sencillo y manejable.
- Sin riesgo de radiaciones peligrosas; no necesita medidas especiales de seguridad.
- Capacidad de inspección de grandes superficies o zonas de pequeñas dimensiones.
- Registros en imágenes y en soporte informático.

2. TERMOGRAFÍA INFRARROJA APLICADA COMO END

La Termografia infrarroja es una tecnología que permite visualizar la temperatura de una superficie con precisión y sin contacto. Por medio de teoremas y principios Físicos podemos convertir las mediciones de la radiación infrarroja en medidas de temperatura. Sin embargo, el campo de aplicación de esta tecnología tiene una extensión que va más lejos de la simple toma de medidas de temperatura, y abarca tanto aplicaciones industriales como de investigación y desarrollo.

Para el caso de aplicación como herramienta de END, la aplicación habitual de la termografía se realiza de manera activa. En termografía activa se usa una estimulación externa para provocar un flujo de calor interno en el objeto estudiado. Un defecto interno afectaría al flujo calorífico produciendo un contraste térmico en la superficie.

En función de la técnica o modo de calentamiento que se emplea en TIR activa, encontramos las siguientes variantes:

- La *TIR pulsada* consiste en aplicar un pulso corto de calor sobre el objeto y grabar el enfriamiento del espécimen.
- La *TIR Step Heating o termografía de pulso largo*, el objeto es calentado continuamente a baja.
- La *TIR lock-in* está basada en la generación de ondas de calor dentro del espécimen inspeccionado y monitorizar de forma sincronizada.

Las técnicas de excitación más comunes en inspecciones no destructivas con TIR activa son:

- *Excitación Óptica o Lumínica*. El calentamiento se produce por medio de dispositivos luminosos como lámparas de Flash de alta energía, Lámparas de intensidad modulable, lámparas infrarrojas, etc.
- Excitación Mecánica. Se inducen en el material por medio de un piezoeléctrico



unas ondas mecánicas que se propagan en su interior. Estos ultrasonidos "inyectados" hacen que las partículas del material vibren y produzcan un calentamiento por histéresis o por fricción.

• *Excitación Inductiva*. Esta tecnología utiliza campos magnéticos como fuente de excitación. Al exponer el material a inspeccionar a dicho campo, se inducen en él corrientes eléctricas (tipo Eddy-current) que producen calor por efecto Joule.

3. PROCESADO DE DATOS EN INSPECCIONES CON TIR

Actualmente no sólo se utiliza la medida directa de temperaturas para evaluar una inspección con TIR, sino que esos datos recogidos se procesan para mejorar la detección de contrastes que puedan identificar la presencia de una anomalía. Las técnicas de post-procesado consisten en la aplicación de diversos tipos de algoritmos a los datos resultantes de las inspecciones. Con su aplicación se consigue una mejora de los niveles de detección, haciendo posible la localización de defectos que con los resultados iniciales (raw) no serían detectables.

La **transformada de Fourier** aplicada a una secuencia temporal de registros térmicos constituye un gran avance en el tratamiento de señal termográfica. La Transformada de Fourier permite pasar del dominio temporal al espectro frecuencial mediante la siguiente relación:

$$F_n = \Delta t \sum_{k=0}^{N-1} T(k\Delta t) e^{-j2\pi nk/N} = Re_n + iIm_n \tag{1}$$

donde n corresponde a los incrementos de frecuencia (n=0,1,...N); Δt es el intervalo de tiempo entre adquisiciones y Re_n y Im_n son las partes real e imaginaria de la Transformada.

El procesado basado en Análisis de Componentes Principales (PCA-Principal component Analysis) hace uso de un conjunto de funciones estadísticas ortogonales, conocidas como Empirical Orthogonal Functions o EOF, para descomponer en sus componentes principales la secuencia termográfica.

$$A = U \cdot S \cdot V^T \tag{2}$$

Los datos obtenidos en los ensayos realizados con TIR, son, en último término, valores numéricos. Como tales, pueden ser tratados mediante funciones estadísticas que detecten cambios significativos entre unos valores y otros. Por esta razón, se emplean diversos **Momentos Estadísticos** que proporcionan diferentes resultados.

$$k_3 = \frac{E[(x-\mu)^3]}{r^3}$$
(3)

$$k_4 = \frac{E[(x-\mu)^4]}{\sigma^4}$$
(4)

La **Reconstrucción de señal térmica (TSR)** está basado en la norma ASTM E 2582-07, y está registrado bajo la patente US 6,751,342 B2 de Junio de 2004 (Steven M. Shepard). Este método ajusta la evolución temporal de la temperatura de cada pixel a un



polinomio de grado n, del tipo al mostrado en la siguiente ecuación:

$$T(t) = a_n t^n + a_{n-1} t^{n-1} + \dots + a_1 t + a_0$$
(5)

4. CASOS PRÁCTICOS DE CARACTERIZACIÓN DE DEFECTOS EN CFRP

A continuación se presentan los resultados obtenidos en el proceso de caracterización de 3 defectos muy habituales en el sector aeronáutico. Estos defectos son delaminaciones, porosidad y desencolados entre compuesto-metal.

El primer paso para llevar a cabo la caracterización de los defectos es seleccionar la técnica de estimulación térmica. La técnica que se ha elegido aplicar en estos casos ha sido la excitación óptica con calentamiento tipo escalón, llevado a cabo por medio de lámparas halógenas. Una vez realizada la inspección se debe identificar la respuesta que proporcionan las zonas sanas del material bajo estudio. En base a esta referencia se podrá determinar la presencia de zonas de defecto y su determinar su naturaleza a través de la valoración del contraste térmico. Posteriormente se aplican los diferentes procesados sobre los datos recogidos de las inspecciones y se analizan los resultados.



Fig. 1. Representación gráfica del contraste térmico detectado en zonas de defecto tras la aplicación de derivadas primera (izquierda) y segunda de TSR (derecha).

La respuesta que se obtiene de la aplicación de cada procesado es diferente para un mismo defecto. En las gráficas de la figura 1. se muestra la evolución de las derivadas primera y segunda de la señal térmica detectada en las zonas de defecto. Se aprecia claramente que el comportamiento es distinto para los tres defectos analizados. La delaminación alcanza un valor mínimo para su derivada primera en un instante bastante temprano, mientras los otros defectos mantienen un comportamiento creciente. Por otro lado, porosidad y desencolado alcanzan valores máximos en instantes próximos, aunque la tendencia a partir de entonces es opuesta, manteniéndose el crecimiento para el desencolado pero decreciendo en el caso de porosidad. La derivada segunda de tsr permite distinguir fácilmente el defecto de porosidad. Mientras la delaminación y desencolado presentan un comportamiento similar con dos máximos, un mínimo y una tendencia final decreciente, la porosidad tiene una fase final creciente.

La respuesta que presentan los defectos en los análisis de Fourier y de Componentes Principales ofrecen igualmente información de gran utilidad para caracterizar los defectos.





Fig. 2. Representación gráfica del contraste térmico detectado en zonas de defecto tras la aplicación de FFT (izquierda) y PCT de TSR (derecha).

En las gráficas de la Figura 2. se observa claramente que el defecto de porosidad no obtiene valores negativos de SNR en el análisis FFT, mientras que los defectos de delaminación y desencolado sí presentan estos valores mínimos característicos. Los valores máximos se producen en todos los casos en las frecuencias iniciales pero es en el caso de la porosidad el que se produce a una frecuencia mayor.

Por otro lado, el análisis PCT ofrece muy buenos resultados, principalmente en las primeras componentes, de donde se puede deducir a través de un análisis detallado, que el desencolado presenta un valor mínimo más tarde que porosidad y delaminación; y que el valor máximo de contraste se obtiene en su extremo positivo, a diferencia de los otros defectos que presentan su máximo valor absoluto de contraste en su mínimo.

De manera complementaria puede llevarse a cabo una caracterización del tipo de defecto mediante la inspección visual de la imagen termográfica y de las características de las indicaciones detectadas, tales como su estructura y aspecto. En las imágenes siguientes se aprecia una clara diferencia entre los tres tipos de defectos analizados.



Fig. 3. Imágenes Termográficas representativas de defectos de delaminación (superior izquierda), porosidad (superior derecha) y desencolados (inferior).

Los tres casos presentados corresponden a análisis de Fourier tomados en los instantes de SNR máximo. Se observa cómo la delaminación presenta una forma elíptica con una zona central de contraste nulo, correspondiente al punto de impacto, y una zona periférica de contraste máximo que se corresponde con las capas propiamente



delaminadas. Por su parte el defecto de porosidad se presenta como una acumulación irregular de zonas de contraste sin forma definida, y el defecto de desencolado presenta zonas de gran contraste, allí donde se han generado burbujas entre los materiales a unir, rodeadas por zonas de transición en las propiedades del material que se manifiestan mediante un contraste de signo opuesto.

5. CONCLUSIONES

En el estudio presentado se plantea la caracterización de defectos detectados por medio de técnicas de TIR. Para ello se han seleccionado tres defectos propios de materiales compuestos. Estos defectos se han inspeccionado empleando la misma técnica termográfica, basada en una estimulación tipo escalón generado a través de lámparas halógenas, y se han aplicado técnicas de procesado de datos para mejora del nivel de detección obtenido y para proceder a la caracterización de los defectos detectados.

La caracterización de cada defecto se ha realizado mediante el análisis de los resultados de los procesados, identificando los puntos característicos de las respuestas de cada defecto. Se han identificado los valores máximos, mínimos y puntos de inflexión, así como los instantes en que se producen para la evolución temporal, y las frecuencias y componentes en que tienen lugar para los procesados correspondientes, y se ha establecido el rango de valores que cada defecto toma en cada caso.

Como resultado del estudio se ha definido una metodología eficaz para la detección y caracterización de diferentes defectos presentes en materiales compuestos a través del análisis de su respuesta térmica y de diferentes procesados de datos. Con la información recabada se dispone de un amplio conocimiento que permite avanzar hacia la automatización de la detección de defectos por medio de inspecciones END con TIR.

AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer el apoyo de la Comisión Europea para la realización de este estudio (FP7 Project 605549 – VIBRATION – <u>http://fp7-vibration.eu</u>).

REFERENCIAS

- 1 C. MEOLA AND G. M. CARLOMAGNO, "Recent advances in the use of infrared thermography," *Measurement science and technology, vol. 15, no. 9, p. R27, 2004.*
- 2 X. MALDAGUE, "Theory and practice of infrared technology for nondestructive testing". *Wiley-Interscience*. 2001.
- 3 D. L. BALAGEAS, "Defense and illustration of time-resolved pulsed thermography for NDE," *Quantitative InfraRed Thermography Journal, vol. 9, no. 1, pp. 3–32, 2012.*
- 4 C. IBARRA-CASTANEDO, D. GONZALEZ, M. KLEIN, M. PILLA, S. VALLERAND, AND X. MALDAGUE, "Infrared image processing and data analysis," *Infrared physics & technology, vol. 46, no. 1, pp. 75–83, 2004.*
- 5 S. M. SHEPARD, J. R. LHOTA, B. A. RUBADEUX, D. WANG, AND T. AHMED, "Reconstruction and enhancement of active thermographic image sequences," *Optical Engineering, vol. 42, no. 5, pp. 1337–1342, 2003.*



Caracterización de daños en estructuras aeronáuticas mediante ondas de Lamb

A. Lozano Martín¹, <u>A. Fernández-López</u>¹, J. García Alonso², M. Iglesias², A. Güemes¹

- 1. Departamento de Materiales y Producción Aeroespacial, ETSI Aeronáuticos, Universidad Politécnica de Madrid, España.
- 2. Airbus Defence and Space, Airbus Group

antonio.fernandez.lopez@upm.es

RESUMEN

El artículo presenta los resultados experimentales de una red de sensores PZT integrados en cuadernas de fibra de carbono y matriz termoplástica (PEEK) y termoestable con rigidizadores integrados sometidas a impactos. La información de los sensores será tratada mediante técnicas activas y pasivas con el objetivo de monitorizar la evolución del daño.

La monitorización mediante técnicas pasivas consiste en la medida continua de señales a altas frecuencias durante la realización de impactos sobre la estructura, estudiando la influencia de los daños provocados por impactos de energías sucesivas (inicialmente delaminaciones y despegues de rigidizadores) en función de la posición del sensor.

El método activo requiere que uno de los PZT haga de actuador, generando ondas elásticas de Lamb que se propagarán a lo largo de la estructura. Se estudia la interferencia de los daños (delaminaciones y ondas de Lamb) con las ondas elásticas, y cómo permite la caracterización de los diferentes defectos.

PALABRAS CLAVE: Sensores piezoeléctricos, alta velocidad, impacto, SHM, Monitorización Estructural, Structural Health Monitoring

1. INTRODUCCIÓN

Las ventajas que proporcionan los materiales compuestos en estructuras aeronáuticas han extendido su empleo hasta abarcar casi la totalidad de esta industria. A pesar de ello, muchas de las estructuras limitan su aplicación debido a su deficiente comportamiento a impacto, lo que implica sobre costes de mantenimiento y reparación.

Por otro lado, uno de los requisitos más estrictos es la necesidad de soportar cargas de impacto, que en el caso de los materiales compuestos pueden llegar a dañar considerablemente la estructura de manera interna, sin que esos daños sean apreciables en la propia cara del impacto, lo que se conoce como *BVID* (*Barely Visible Impact Damage*).

Con el fin de optimizar el mantenimiento y el uso de las estructuras de material compuesto, las técnicas de Monitorización del Daño (en inglés S*tructural Health Monitoring* o SHM) permiten conocer el estado de la estructura mediante sensores integrados en la misma. La información de esta red sensora proporcionará información



completa del estado de la misma, permitiendo conocer su comportamiento frente a la aparición de daño y su evolución.

Para esta finalidad se escogen elementos piezoeléctricos PZT (*Lead Zirconate Titanate*), debido a que tienen excelentes propiedades para la generación y recepción de ondas de Lamb, y son particularmente adecuados para la integración en una estructura debido a su pequeño volumen y masa, facilidad de integración, amplia respuesta en frecuencia, bajo consumo, baja impedancia acústica y bajo coste.

No obstante, los principales defectos que pueden aparecer ante un impacto de baja o media energía son fundamentalmente despegues de elementos rigidizadores y delaminaciones, que en su etapa inicial tienen una influencia únicamente local. Las técnicas para la detección y localización de estos tipos de daño mediante sensores integrados están basados en el estudio de la propagación de ondas elásticas guiadas que viajan a lo largo del espécimen, viéndose afectados tanto el tiempo de vuelo (*TOF*) como la intensidad recibida por el elemento sensor.

La dificultad estriba por tanto en la interpretación de la señal que se obtiene, tanto para la asignación de niveles de daño como para la localización del mismo. Este hecho limita actualmente el uso de estas técnicas a condiciones controladas, habitualmente en placas planas rectangulares, y de material isótropo en la mayor parte de los casos.

2. MÉTODO PASIVO

2.1 Fundamento teórico

Ante un impacto, en el material se generan ondas elásticas de alta frecuencia que viajan confinadas en el espesor del material. Usualmente, las ondas de Lamb suelen ser el tipo de onda principal en placas, y su propagación ha sido muy estudiada en el campo de la detección de daño. Sin embargo, muchos de estos estudios se refieren a placas infinitas o semi-infinitas, sin tener en consideración los efectos de borde producidos en larguerillos y rigidizadores, que originan rebotes de las ondas enmarañando la señal y dificultando por tanto el tratamiento de las mismas.

Por otra parte, las ondas de Lamb pueden tener un número infinito de modos simétricos y antisimétricos, sin embargo para productos de frecuencia por espesor inferiores a 1000 Hz·m (frecuencia de corte de los modos de mayor orden), únicamente se propagan los modos fundamentales A0 y S0 [1]. En los laminados ensayados, este producto queda por debajo de la frecuencia de corte, lo que simplificará el tratamiento de datos posterior.

2.2 Equipo de medida

Para las mediciones se ha utilizado una tarjeta de adquisición de datos de National Instruments, con un *sampling rate* máximo de 2MS/s para un canal, permitiendo captar los fenómenos de alta frecuencia que tienen lugar durante el impacto. Para cada una de las localizaciones de impacto se toman medidas sobre grupos de máximo 8 sensores, con un *lay-out* predefinido en función de la posición del impacto, suficientes para una posible localización del daño mediante triangulación.

El *set-up* incluye un impactador de baja energía diseñado específicamente para estos experimentos, con cierta modularidad que le proporciona gran versatilidad de cara a las diversas piezas ensayadas.




Fig. 1. Montaje de impactador de baja y media energía, con disparador láser, y tarjeta de adquisición de datos.

El software desarrollado en entorno *LabView*[®] permite, tras la activación del disparador láser, comenzar la adquisición de datos durante el período de tiempo seleccionado. Estos datos son posteriormente convertidos y tratados con *MATLAB*[®], buscando los picos de llegada de la onda a cada sensor, con sus respectivas amplitudes.



Fig. 2. Ejemplo de sensorización en una de las piezas ensayadas.

2.3 Resultados

Se define un plan de ensayos para la realización de impactos sucesivos a energías crecientes para cada una de las localizaciones establecidas, registrando el momento del impacto. Mediante el procesado de los datos, se obtienen dos valores significativos para cada canal: el tiempo de llegada del primer pico, y la amplitud del mismo.

Con el tiempo de llegada podría obtenerse, mediante triangulación, una aproximación de la localización del daño producido. Sin embargo, debido a la marcada anisotropía del material, el análisis se complica. Por otro lado, la amplitud del pico proporciona información sobre la aparición de daño, y ofrece una idea de la magnitud del mismo. En la **Fig. 4** se observa cómo, para un caso ejemplificativo como es el impacto D6, la amplitud de pico aumenta de manera lineal hasta los 20J, momento a partir del cual comienza a decrecer. Durante los ensayos se observó que a dicha energía apareció la



primera grieta visible en la cara de impacto, lo que provoca la absorción de parte de la energía de la onda.



Fig. 3. Tiempos de llegada en impacto D6, para 5J.



Fig. 4. Amplitud de pico de llegada en función de la energía de impacto, para la localización D6.



3. MÉTODO ACTIVO

3.1 Fundamento teórico

En el método activo, la estructura es monitorizada gracias a la comparación de una medida en condiciones de operación con otra de referencia o *baseline*. Para ello, uno de los elementos piezoeléctricos ha de operar como actuador, enviando un tipo de señal predefinida en un barrido de frecuencias desde 50 a 450kHz. De esta manera, podrá observarse qué frecuencia produce mayor excitación en la estructura, puesto que también será la que más información aporte. Esto se debe a que las ondas de Lamb, que son las predominantes en estructuras de espesor delgado, tienen naturaleza dispersiva y su velocidad depende del producto frecuencia por espesor.

El tren de ondas enviado viaja por la estructura, y será recogido por los elementos que actúan como sensores. En caso de que aparezca algún defecto a lo largo de la trayectoria recorrida, cambiará la señal recibida con respecto a una referencia de pieza "sana". Como se tienen varios elementos sensores, es posible una triangulación del daño para estimar su posición, pudiendo aproximar asimismo la magnitud del daño, si bien no de forma cuantitativa, al menos sí cualitativa.

3.2 Equipo de medida

El dispositivo utilizado a este fin es un equipo comercial de Acellent®, denominándose ScanGenie® el hardware, y ACESS® el software que le proporciona soporte lógico.

Con dicho sistema se pueden conectar hasta 10 piezoeléctricos, pudiendo definirse los caminos que se quieren interrogar y a qué frecuencias. Una vez introducido el *lay-out* de los sensores, el propio software permite de una manera muy visual extraer información sobre los posibles defectos.

3.3 Resultados

Con este sistema, ha de tomarse una referencia que sirva de base para las siguientes medidas antes de realizar ningún impacto. Este será considerado como el estado "sano" de la misma, mientras que tras cada uno de los impactos la pieza vuelve a ser interrogada.



Fig. 5. Localización impacto D3 en cuaderna de material termoestable.





Fig. 6. Impactos a energía creciente (10-15-20 J) sobre localización D3. Los puntos blancos representan los elementos PZT, visibles en la Fig. 5.

Si bien, el daño real no abarca toda el área representada, ya que se restringe a una delaminación en esa zona, de unos 200mm². Sin embargo, sirve para orientar a la hora de localizar defectos de cara a una posterior inspección mediante otra técnica que permita caracterizar el tamaño real.

4. CONCLUSIONES

Ambas técnicas de monitorización permiten detectar la aparición del daño, si bien es necesario tratar convenientemente la información de cara a obtener una caracterización completa del mismo.

La secuencia de apilado del material y la dirección entre el daño y la posición de los sensores, modifican las velocidades de propagación de las ondas según su dirección, por lo que es necesario tener en cuenta este fenómeno.

Sin embargo, se pueden obtener indicadores de daño de una manera sencilla, económica y no intrusiva, de cara a mantener unas condiciones de operación favorables durante el mayor tiempo posible antes del fallo prematuro de la estructura.

5. REFERENCIAS

- J. FRIEDEN, J. CUGNONI, J. BOTSIS, T. GMÜR. (2012). Low energy impact damage monitoring of composites using dynamic strain signals from FBG sensors -Part I: Impact detection and localization. *Composite Structures 94, pp. 438–445*
- 2. T. KUNDU, H. NAKATANI, N. TAKEDA. (2012). Acoustic source localization in anisotropic plates. *Ultrasonics 52, pp. 740-746*



Evaluación No Destructiva mediante ultrasonidos de defectos presentes en materiales compuestos (CFRP) diseñados con fibras orientadas con distintos ángulos

<u>A. Ruíz</u>¹, M.A. Caminero², G.P. Donoso², T. G. Alvarez-Arenas³, M. Sánchez², J.M. Pérez²

Dpto. de Ultrasonidos, Centro Tecnológico del Metal de Castilla la Mancha, España. ETS Ingenieros Industriales, (INEI), Universidad de Castilla la Mancha, España. Departamento de Sensores y Sistemas Ultrasónicos, ITEFI, CSIC, España. <u>abelardo.ruiz@itecam.com</u>

RESUMEN

El adecuado funcionamiento de numerosos dispositivos y/o estructuras, construidos con materiales poliméricos reforzados con fibra de carbono (CFRP), tiene una gran importancia en industrias como la aeronáutica y la automotriz. Debido a esto, la utilización de distintas técnicas de Evaluación No Destructiva (END) que posibiliten ampliar el conocimiento sobre el comportamiento de estos materiales sometidos a condiciones reales de funcionamiento, constituye una necesidad insoslayable. El análisis de los defectos, que surgen asociados al funcionamiento de las estructuras fabricadas con CFRP, puede ser muy complejo e involucrar tareas de gran dificultad. En este trabajo se presenta una END mediante ultrasonidos, de defectos mecánicos presentes en materiales construidos con CFRP. Dicha evaluación ha permitido conocer la posición, el tamaño y la morfología de determinados tipos de defectos que han sido introducidos en el material y que fueron seleccionados considerando la importancia que tienen para el desempeño de estructuras de alto valor comercial. La END estuvo basada en el empleo de la técnica de Phased Array, para la obtención de imágenes en Modo C (C-scan) del material CFRP. El análisis fue realizado en diferentes materiales CFRP, que incluyen en su diseño, fibras de carbono con distinto ángulo de orientación $(0, \pm 45, 90)$. Los resultados obtenidos se compararon para los materiales construidos con fibras orientadas con distintos ángulos y se compararon también con otros obtenidos empleando técnicas de END, como rayos X y correlación de imagen digital. Se pudo concluir que la técnica de Phased Array es suficientemente válida para la END de defectos en materiales de CFRP, diseñados con distintos ángulos.

PALABRAS CLAVE: CFRP, ultrasonidos, END, compuestos, defectos, C-scan

1. INTRODUCCIÓN

Las aplicaciones industriales de los materiales compuestos son cada día más numerosas y están presentes en un número amplio de sectores de la actividad económica. La industria de los materiales de construcción, la aeronáutica o la automotriz utilizan de



manera creciente estos materiales. Dentro de los materiales compuestos, los construidos con una matriz polimérica reforzada con fibra de carbono (CFRP) son uno de los más ampliamente utilizados.

El adecuado funcionamiento de numerosos dispositivos y/o estructuras construidos con materiales CFRP tiene una gran importancia. Por ello, la utilización de técnicas de Evaluación No Destructiva (END) que permitan ampliar el conocimiento sobre el comportamiento de estos materiales, sometidos a condiciones reales de funcionamiento, constituye una necesidad primordial. El análisis de los mecanismos de daño y fractura que surgen en estos materiales y que están asociados al funcionamiento de estructuras o productos en servicio fabricadas con CFRP, puede ser muy complejo e involucrar tareas de gran dificultad.

Desde la aparición de los materiales con CFRP, se realizan numerosos estudios con el objetivo de mejorar su diseño y sus propiedades físicas y químicas. El logro de estas mejoras posibilita la obtención de materiales con cualidades superiores y un mejor desempeño, al formar parte de estructuras y productos sometidos a condiciones de operación más diversas y exigentes. El desarrollo de estudios y técnicas de END, para evaluar el funcionamiento en servicio de estas estructuras y/o productos, es actualmente una actividad en auge. [Diamanti k. et al [1], Antonucci v. et al [2].

Existen diversos trabajos dirigidos a analizar la influencia que ejercen distintos tipos de fibras o láminas que forman parte del diseño estructural de los materiales compuestos, en el desempeño de los mismos, bajo variadas condiciones, según El-Sabbagh Ahmed M. et al. [3], Mathai A. et al. [4], In-Young Y. et al. [5]. Dentro de estos estudios, se encuentran los que analizan la influencia que ejerce la orientación angular de las fibras o láminas del material CFRP, en la mejora de determinadas cualidades mecánicas de este material, cuando está sometido a condiciones reales de funcionamiento; y/o en presencia de determinados tipos de defectos mecánicos según Mathai A. et al. [4], In-Young Y. et al. [5].

Una de las técnicas de END utilizadas en materiales CFRP consiste en realizar una exploración mediante ultrasonidos en Modo C (C-scan), empleando transductores multielemento (Phased Array), de posibles defectos presentes en la estructura del material. Esta técnica permite caracterizar diferentes tipos de defectos presentes en distintos tipos de materiales de acuerdo a su tamaño, morfología y posición dentro del material según Shen Q. et al. [6]. Sin embargo, hasta donde hemos podido conocer, no existen estudios basados en la técnica C-scan mediante ultrasonidos empleando Phased Array, para el análisis de defectos en materiales CFRP construidos con distintas orientaciones angulares de sus láminas o fibras. En este trabajo presentamos un estudio sobre la aplicación de esta técnica al análisis de defectos presentes en materiales CFRP, que han sido construidos con distintas orientaciones angulares de fibras.

En una primera parte del trabajo, se presenta una introducción general en el tema. Posteriormente, se expone una breve introducción sobre algunas de las técnicas de END basadas en ultrasonidos y que se utilizan en este trabajo. Más adelante, se presenta una explicación de la materiales y métodos experimentales utilizados. En los últimos dos apartados, se presentan los resultados y las conclusiones.



2. END MEDIANTE ULTRASONIDOS

El método de inspección (C-scan) con ultrasonidos consiste en realizar una exploración de la superficie del material a inspeccionar, siguiendo una trayectoria predeterminada en un plano [6]. Para este tipo de exploración, pueden emplearse transductores monoelemento o multielemento, los cuales pueden estar acoplados a la superficie del material mediante diversos métodos.

Un transductor multielemento (Phased Array) [7] está formado por un conjunto de elementos transductores cuyo tiempo de excitación eléctrica puede ser controlado individualmente para producir ciertos efectos deseados como son, el direccionamiento del eje del haz o el enfoque del haz. Estas características de su diseño, junto a otras que posee, hacen más ventajosa la utilización de los transductores ultrasónicos multielemento con respecto a los monoelemento, en éste y en otros tipos de análisis.

3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Piezas de CFRP

Para realizar el estudio, se construyeron placas de material preimpregnado carbono/epoxi (CFRP) de la empresa Hexcel Composites Ltd. con distintas orientaciones de fibras. La fibra de carbono es unidireccional de alta resistencia (IMA), preimpregnada en resina epoxi Hexcel M21E (contenido en resina de un 34% en volumen). La lámina es de 300 mm de ancho y 0,262 mm de espesor. Las placas de laminado se curaron en prensa de platos calientes con equipo de vacío. El ciclo se realizó a 7 bar y se programó una rampa de calentamiento (1-3°C/min), 180°C durante 120 min y por último una rampa de enfriamiento de 2-5°C/min.

Los laminados seleccionados fueron los siguientes: 2 placas de laminado unidireccional de 8 láminas $[0^{\circ}]_{8}$ y otra placa con laminado cuasi-isótropo de 8 láminas $[0^{\circ}, 90^{\circ}, \pm 45^{\circ}]_{5}$. Las dimensiones elegidas para las piezas fueron las siguientes: 300 x 300 mm en el caso del laminado $[0^{\circ}]_{8}$ y de 200 x 200 en el caso del laminado $[0^{\circ}, 90^{\circ}, \pm 45^{\circ}]_{5}$.

Tipos de defectos

En las piezas construidas, fueron introducidos algunos de los tipos de defectos más comunes que es posible encontrar en este tipo de material. Estos defectos pueden aparecer durante el proceso de fabricación de las estructuras basadas en CFRP. Otro tipo de defectos está relacionado con el daño que puede aparecer en el material durante el tiempo de servicio o funcionamiento de estas estructuras (delaminación, rotura de fibras o rotura de matriz). La posición relativa de los defectos en la pieza, se hizo siguiendo el siguiente criterio: se establecieron tres niveles o profundidades de los defectos, teniendo en cuenta un número de capas dentro de la pieza y tomando como referencia la superficie superior de la pieza. El nivel superior se situó entre la capa 2 y la capa 3. El nivel intermedio se situó entre la capa 4 y la capa 5 y el nivel inferior entre las capas 6 y 7.

Los tipos de defectos elegidos para introducir en el material fueron los siguientes: delaminaciones, inclusiones y contaminantes.



En la pieza con orientación $[0^{\circ}]_{8}$, las delaminaciones y las inclusiones se colocaron en los 3 niveles de profundidad de la pieza. Los contaminantes se colocaron de la siguiente manera: en el nivel superior, intermedio e inferior, se colocaron un agente desmoldeante (PTFE) en spray, aceite y un tejido peel-ply respectivamente.

Para la pieza con orientación $[0^{\circ}, 90^{\circ}, \pm 45^{\circ}]_{s}$, se siguió el siguiente criterio: como la pieza tiene un área más reducida y para evitar el solapamiento de defectos, solamente se utilizaron dos niveles de profundidad y se introdujeron solo dos tipos de defectos. La distribución de estos fue la siguiente: las delaminaciones se colocaron en el nivel intermedio e inferior de profundidad de la pieza. Los contaminantes se colocaron de la siguiente manera: el aceite en el nivel intermedio y el peel-ply en el inferior.

Análisis mediante ultrasonidos

La END mediante ultrasonidos se realizó con un transductor multielemento de arreglo lineal (linnear phased array) de 5MHz (modelo 5L64A12) y un equipo detector de defectos en materiales (modelo OmniScanMX2) de Olympus Corporation. [8].

Se realizó un estudio de la presencia de los defectos introducidos en el material CFRP, teniendo en cuenta los siguientes parámetros de estudio: tipo de defecto, posición dentro del material, tamaño y morfología. La posición de los defectos, incluyendo la profundidad en el material, fue identificada a partir de un origen de coordenadas establecido para cada pieza.

Se hicieron exploraciones C-scan para las piezas construidas sin y con defectos en su estructura. En cada pieza analizada, la dirección del haz ultrasónico utilizado para realizar un barrido C-scan, fue perpendicular a la dirección del plano sobre la que estaban orientadas las láminas o fibras dentro del material. El proceso de exploración fue realizado mediante el contacto directo entre la superfície de la pieza y el transductor. Como medio de acoplamiento acústico entre las superfícies se utilizó agua.

4. RESULTADOS

En este apartado mostramos los resultados del estudio, basado en una representación de imágenes C-scan. En ellas, la parte superior constituye una representación C-scan de amplitudes y la parte inferior una representación C-scan de profundidades.

La Figura 1 muestra los resultados en 3 piezas de material CFRP de 2 mm aprox. de espesor, con las siguientes características: 1a) y 1b) con fibras $[0^{\circ}]_{8}$ sin y con un defecto en la pieza, respectivamente; 1c) con fibras $[0^{\circ}, 90^{\circ}, \pm 45^{\circ}]_{s}$, con un defecto en la pieza. En los casos donde se muestra el material con defectos (b y c), aparece la imagen de una delaminación presente en ambas piezas, y que fue introducida durante el proceso constructivo. En las imágenes inferiores de 1b) y 1c), es posible apreciar con claridad tanto la forma como el área de la delaminación. En ambos casos, el defecto aparece situado a (~ 0.80 mm), correspondiente al nivel de profundidad intermedio. La posición encontrada sobre el plano situado a esa profundidad, para el defecto en 1b) y 1c), fue aproximadamente (130, 13) y (28, 17) mm, respectivamente. Una ligera variación en la morfología de los defectos se puede apreciar entre 1b) y 1c).





Fig. 1. Imagen C-scan en material CFRP. Parte superior: C-scan de amplitudes. Parte inferior: C-scan de profundidades. a) con fibras $[0^{\circ}]_{8}$ y sin defectos. b) con fibras $[0^{\circ}]_{8}$ y con delaminación. c) con fibras $[0^{\circ}, 90^{\circ}, \pm 45^{\circ}]_{8}$ y con delaminación.



Fig. 2. Imagen C-scan en material CFRP incluyendo defecto contaminante (peelply). Parte superior: C-scan de amplitudes. Parte inferior: C-scan de profundidades. a) con fibras [0°]₈ b) con fibras [0°, 90°, ±45°]_s

La Figura 2 muestra los resultados obtenidos en 2 piezas de material CFRP de 2 mm aprox. de espesor para los siguientes casos: 2a) con fibras $[0^{\circ}]_{8}$, con defecto en la pieza nombrado peel-ply; 2b) con fibras $[0^{\circ}, 90^{\circ}, \pm 45^{\circ}]_{s}$, con el mismo tipo de defecto que en 2a). Para el caso 2a), el tamaño del defecto aparece más pequeño que el establecido durante el proceso de fabricación (20x20 mm). Esto podría deberse a que parte del peelply se haya modificado debido a las características del proceso constructivo. No ocurre lo mismo en 2b) donde este defecto si se aprecia con más claridad. En ambos casos, 2a) y 2b), los defectos aparecen situados a distintas profundidades.



Debemos mencionar además que no fue posible visualizar los defectos introducidos como inclusiones en la pieza con fibras $[0^{\circ}]_{8}$.

5. CONCLUSIONES

El análisis mediante ultrasonidos en Modo C (C-scan) con la técnica de Phased Array, ha demostrado su capacidad para analizar defectos en materiales construidos con fibras o láminas de CFRP que han sido orientadas bajo distintos ángulos.

Un trabajo más amplio y pormenorizado deberá realizarse con el objetivo de explorar nuevas capacidades de este método para el estudio de defectos y otras características internas de materiales con este tipo de diseño, y que presenten mayor complejidad en su detección y análisis.

6. AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer al Ministerio de Economía y Competitividad de España la financiación obtenida a partir del proyecto PTQ-12-05405 y a la Junta de Comunidades de Castilla-La Mancha a través del proyecto PPII-2014-009-A, que han contribuido a facilitar la realización de este trabajo. Se agradece también la asistencia y asesoría ofrecidas, por Alberto García de Olympus Ibéria S.A.U, en el uso de la instrumentación

7. REFERENCIAS

- 1. DIAMANTI K., SOUTIS C., (2010), Structural health monitoring techniques for aircraft composite structures, *Prog Aerosp Sci 46*, pp. 342–352.
- ANTONUCCI V., RICCIARDI M. R., CAPUTO F., LANGELLAC A., LOPRESTOC V., PAGLIARULOD V., ROCCOD A., TOSCANOE A., FERRAROD P., RICCIO A., (2014), Non-destructive techniques for the impact damage investigation on carbon fibre laminates, Procedia Eng. 88, pp. 194 – 199.
- EI-SABBAGH A M., (2013), Characterisation of Natural Fibre Thermoplastic Composites using ultrasonic Longitudinal Sound Wave, 13th International Symposium on Nondestructive Characterization of Materials (NDCM-XIII), Proceedings ISBN: 978-0-9907872-0-4, <u>www.ndt.net/?id=15503</u>
- IN-YOUNG Y., KWANG-HEE I., DAVID K. H., VINAY D., DAN B., JI-HOON .K, CHEON-SEOK C. YOUNG-TAE C., DO-JUNG K. (2009). The Feasibility on fiber orientation detection of unidirectional CFRP composite, Compos Sci Technol 69, pp. 2042-2047.
- MATHAI A., KURIAN A. P., JACOB B., MARY K N., BABY T. R., (2014), Ply Orientation of Carbon Fiber Reinforced Aircraft Wing - A Parametric Study, *Int. Journal of Engineering Research and Applications*, 4, pp. 53-55.
- SHEN Q., OMAR M., DONGRI S., (2012) Ultrasonic NDE Techniques for Impact Damage Inspection on CFRP Laminates, *Journal of Materials Science Research* 1, pp. 2-16.
- 7. COCHRAN S., (2006). NDT Fundamentals Part 12. Fundamentals of ultrasonic phased arrays, *Insight 48*, pp. 212-217.
- 8. <u>www.olympus-ims.com</u>



Estudio de la capacidad de detección de defectología en laminados fabricados en CFRP con atenuadores sónicos embebidos mediante técnicas de ultrasonidos

R. Contento, D. Sáenz del Castillo, F. Rodríguez Fundación para la Investigación, Desarrollo y Aplicación de los Materiales Compuestos (FIDAMC). Getafe. <u>rafael.contento@fidamc.es</u>

RESUMEN

En la fabricación de materiales compuestos para la industria aeronáutica se precisa asegurar la bonanza del material fabricado. Para ello, uno de los ensayos necesarios es la inspección no destructiva: ensayos de ultrasonidos para laminados monolíticos. Estos ensayos se llevan a cabo comparando el comportamiento de los laminados en relación con Probetas Patrón representativas del material y los espesores necesarios, y con defectología conocida. Dichas Probetas Patrón no sólo sirven de referencia para las piezas fabricadas, sino que, al tener defectos conocidos, permiten conocer la fiabilidad y capacidad de detección de los equipos y técnicas de inspección empleados.

En virtud de esto último, se había detectado desde FIDAMC la necesidad de realizar Probetas Patrón de CFRP (matriz epoxy) con atenuadores sónicos embebidos, de forma que puedan servir de referencia para futuros trabajos sobre este tipo de material, así como para estudiar la capacidad de detección de defectos en laminados multifuncionales con atenuadores sónicos.

En el presente artículo se describen los trabajos realizados para la definición y fabricación de las Probetas Patrón, así como los resultados obtenidos para las distintas configuraciones de inspección por ultrasonidos que se han estudiado.

PALABRAS CLAVE: CFRP, END, Ultrasonidos, Laminados multifuncionales

1. INTRODUCCIÓN

Desde el punto de vista de la inspección ultrasónica, la fabricación de laminados de CFRP en matriz epoxy con atenuadores sónicos embebidos no es sino la fabricación con una inclusión de material extraño. En el caso que nos ocupa, el material actúa como reflector, y bajo las condiciones de ensayo típico en CFRP (5 MHz de frecuencia para el pulso emitido, y en pulso-eco), la respuesta llegará como eco intermedio en la representación A-Scan puntual en el ensayo. Sin embargo, este eco intermedio tiene unas dimensiones en la escala de tiempos, lo que podría enmascarar defectos en el entorno de dicho material acústico embebido.

Por esta razón se han fabricado dos probetas patrón, con distintas configuraciones en el posicionamiento del elastómero empleado como atenuador sónico. Así, se ha estudiado la capacidad de detección y caracterización de dicha defectología, empleando distintas calibraciones y, en su caso, distintas TCG (thickness corrected gain).



De igual forma se ha comprobado la atenuación real sobre cada frecuencia que ha proporcionado la inclusión del elastómero en cada probeta y cada espesor.

2. DEFINICIÓN DE LAS PROBETAS

2.1 Probeta LAS01 (Escalera de 1 a 6 mm)



Fig. 1. Probeta LAS01. Distribución en el plano de los defectos artificiales

El apilado que se ha propuesto en la probeta LAS01 ha sido CFRP-atenuador-CFRPatenuador-laminado escalera. De esta forma, las profundidades de los defectos vienen dadas por su columna de la siguiente manera: A, entre la tela 1 de CFRP y el primer atenuador; B entre el primer atenuador y la siguiente tela de CFRP; C, entre el segundo atenuador y la tela inmediatamente anterior; D entre el segundo atenuador y la primera tela del laminado escalera; E entre la primera tela y la segunda tela del laminado escalera; F entre la segunda tela y la tercera tela del laminado escalera; G en el plano medio del escalón para cada espesor, H a dos telas de la superficie contraria. Así, I, J, K replican las posiciones en el laminado escalera de las columnas (F, G y H), es decir, como una probeta patrón estándar según AITM6-0012 [1].

2.2 Probeta LAS02 (Escalera de 1 a 6 mm)

El apilado propuesto para la probeta LAS02 ha sido dos laminados sólido con un único parche de atenuador sónico para cada espesor. Así, las profundidades de los defectos vienen dadas por cada columna de la siguiente forma: A, a dos telas de la superfície inferior del laminado; B, una tela por debajo del atenuador sónico; C entre el atenuador sónico y la tela inferior; D entre el atenuador sónico y la tela superior; E, una tela por encima del atenuador sónico; F a dos telas de la superfície superior del laminado. Las columnas G, H, I corresponden respectivamente a 2 telas de la superfície inferior, plano medio y 2 telas de la superfície superior en zona sin atenuador, replicando una probeta patrón estándar según AITM6-0012 [1].





Fig. 2. Probeta LAS02. Distribución en el plano de los defectos artificiales

3. EQUIPOS

Para las distintas inspecciones de han utilizado los siguientes equipos:

- TRITON 8000TT+. Tecnitest. Equipo automático que permite inspecciones en pulso-eco, transmisión, y transmisión por aire (sincronizado con equipo QMI de ultrasonidos por aire).
- VEO. Sonatest. Equipo semiautomático con palpador phased array.
- Krautkramer USM36. GE.



Fig. 3. Inspección por aire y en transmisión por agua de los especímenes



4. RESULTADOS

4.1 Fabricación

Tanto la probeta LAS01 como LAS02 se fabricaron según los procesos establecidos, y sin presentar desviaciones respecto al proceso diseñado, a excepción de dos defectos que no han sido colocados en la zona sin atenuador sónico en la probeta LAS02. Asimismo, las inspecciones realizadas según estándares aeronáuticos a 5 MHz han revelado una zona de porosidad localizada en el escalón de 4 mm en la probeta LAS01 de acuerdo a la norma AITM6-0011 [2]. Debido a la no simetría de la probeta LAS01, la probeta presenta cierta torsión, alabeándose, como cabía esperar atendiendo a la teoría del laminado. Esta ligera desviación del plano se aprecia con mayor facilidad en los escalones de menor espesor, dado que la rigidez del laminado es menor.

4.2 Ensayos

La probeta LAS01 presenta una dificultad en la inspección automática por pulso eco, pues el ligero alabeo que presenta tiene un impacto negativo sobre el eco de entrada, al tratarse de una cuba de inmersión. Así, se muestran registros en transmisión en los que se aprecia la detectabilidad de los defectos; y un registro del escalón de 3 mm obtenido mediante pulso eco semiautomático.



Fig. 4. C-Scan de Amplitud para la probeta LAS01 en transmisión a 5MHz (izquierda) y 2.25 MHz



Fig. 5. B-Scan (arriba), C-Scans de profundidad (en medio) y de Amplitud (abajo) y A-Scan de la probeta LAS01, escalón de 3mm con phased array semiautomático



Se muestran a continuación registros tanto de inspección por transmisión, como de transmisión por aire y pulso eco de la probeta LAS02.



Fig. 6. C-Scan de Amplitud para la probeta LAS02 en transmisión a 1MHz (izquierda) y 0.225 MHz



Fig. 7. C-Scans de profundidad del eco 1º (arriba izda), amplitud eco máximo (arriba dcha), profundidad eco máximo tras el 1º eco (abajo izda) y amplitud eco máximo tras eco 1º en la probeta LAS02 en pulso eco a 5 MHz



5. CONCLUSIONES

De los estudios desarrollados en este trabajo se obtienen diversas conclusiones relacionadas no sólo con la capacidad de detección, sino con el comportamiento de los atenuadores sónicos frente a la excitación por ondas de presión ultrasónicas:

- La inspección a 5 MHz da la mejor resolución de las estudiadas en cuanto a detección y caracterización. Resoluciones más bajas en pulso eco enmascaran resultados incluso en detección. En transmisión la detectabilidad es suficientemente buena. Sin embargo se aprecia que a frecuencias de 1MHz deja de detectarse incluso el atenuador..
- La inspección para piezas de configuración similar a la probeta LAS01 implicaría dos calibraciones distintas para caracterización a 5 MHz, dado que la atenuación sufrida por la onda es del orden del rango dinámico de la pantalla, y la curva TCG (thickness corrected gain) no salva este problema
- La atenuación producida por el atenuador sónico no es constante. Probablemente se deba a que la solicitación mecánica a la que se ve sometido genera variaciones en el comportamiento ultrasónico en términos de impedancia.
- La inspección en espesores de hasta 6 mm con la configuración LAS02 es inspeccionable con una sola calibración, si bien aplicar umbrales para la definición de daño implicaría conocer bien la variabilidad de la impedancia acústica del atenuador sónico.
- En el entorno de los 5 mm de espesor para estos materiales encontramos un acople de la onda de tal forma que amplifica la señal, independientemente de la existencia o no del material atenuador, en las frecuencias de repetición de impulsos en las que se ha podido realizar el ensayo.
- La caracterización en profundidad de los defectos artificiales en contacto con el atenuador sónico resulta inviable incluso a 5 MHz, puesto que sólo se aprecia una variación en la amplitud del eco del atenuador sónico, pero no se aprecia diferencia en los comportamientos de la onda en función de la posición relativa defecto-atenuador.
- La detectabilidad en la configuración 1 con pulso eco a 5MHz dentro del laminado en las capas libres de atenuador sónico sólo es 100% posible realizando el ensayo desde la cara opuesta al atenuador sónico. Desde la cara del atenuador sónico, y en función de los espesores, no es caracterizable en el primer 40-50% del laminado, y en algunos casos por encima de este porcentaje, puesto que la ganancia necesaria amplía el efecto enmascarador del eco del atenuador sónico.

6 REFERENCIAS

- 1. AITM6-0012. Issue 8. Reference Standards for non-destructive inspections on fibre composites. February 2013. AIRBUS S.A.S. France
- 2. AITM6-0011. Issue 8. Non-destructive inspections on composite parts. January 2015. AIRBUS S.A.S. France



Optimización en la Inspección del conjunto Sección 19 A350XWB mediante Ultrasonidos e Innovación

Sergio Bermejo González¹, Gema Sánchez Díaz²

- 1. Departamento de Automatización e Inspector UT2 en Airbus Illescas
- 2. Departamento de Automatización en Airbus Illescas

sergio.bermejo@airbus.com

RESUMEN

El objeto de este proyecto es el incremento de productividad y calidad mediante el uso de Ensayos No Destructivos por Ultrasonidos, obteniendo una reducción de costes recurrentes y tiempo de procesado.

PALABRAS CLAVE: Inspección, Calidad, Innovación, Ultrasonidos.

1. INTRODUCCIÓN

Como método actual de Inspección por Ensayos No Destructivos (END) por Ultrasonidos (UT) para asegurar la calidad interna del Revestimiento Sección 19 A350XWB, fabricado en método cocurado de fibra de carbono y siendo en una completa sección del fuselaje, hemos realizado un estudio para aumentar el rendimiento de la tecnología actual y controlar otras partes del proceso tales como posicionado de defectos e informes semi-automáticos. Este aumento de agilidad se traduce menor tiempo de respuesta en la inspección y control, simplificando los métodos actuales.

1.1 Estado del arte

Elemento a inspeccionar: Sección 19 A350XWB (Fig.1)



Fig. 1. Revest. S19 A350XWB



Las instalaciones utilizadas en este caso es la máquina de ultrasonidos del fabricante AREVA que dispone de dos cabezales de inspección; Cabezal-1, compuesto por un palpador con tecnología Phased-Array dispuesto para la inspección desde la superficie aerodinámica y el Cabezal-2, compuesto por cinco palpadores Phased-Array para la inspección de la geometría interna de los rigidizadores (omegas).

2. MEJORA DEL PROCESO

2.1 Incremento de productividad

Desarrollando una matriz de conversión-traslación para la situación de la pieza en el espacio de la máquina mediante coordenadas paramétricas.

El programa de inspección ha sido íntegramente realizado por el departamento de Automatización. Para ello, se ha modificado físicamente el cabezal de inspección aportando más libertad en las áreas de fijación de la máquina y a su vez simplificando los movimientos en la captura de la información.

Utilizando la matriz simplificada con las coordenadas Catia del plano original, inspeccionamos todo el conjunto con movimientos sincronizados entre dichos cabezales para la inspección de piel y omegas.

3. NUEVAS TECNOLOGÍAS

Los estándares de inspección por Phased-Array permiten el disparo secuencial (Fig. 2) de palpadores agrupados en función de las necesidades de inspección tales como defecto mínimo identificable o sensibilidad. Este tipo de disparo secuencial limita la velocidad de inspección dado que necesita un tiempo mínimo entre la emisión y recepción del sonido.

Otro cambio importante en la emisión/recepción del Phased-Array es la utilización de un software capaz de detectar cambios geométricos en la cara posterior del disparo (rampas o radios).



Fig. 2. Secuencias de disparos

3.1. Cambios en la lógica de disparos

Este cambio se basa principalmente en poder emitir individualmente con todos los cristales de forma simultánea y agrupar las ondas recibidas en función de las necesidades de inspección y criterios de aceptación. (Fig. 3)



Fig. 3. Disparos y recepción individual. Computado posterior de la señal.

3.2. Detección de variaciones geométricas

Dicho software excita señales independientes capaces de detectar la angulación de estas variaciones, con el fin de orientar el disparo y obtener unos resultados óptimos en Amplitud equivalentes a las áreas paralelas. Este mismo análisis se puede invertir, para reconocer curvaturas cóncavas (Fig. 4) en la superfície inicial que orientan la angulación de los cristales, recibiendo una señal uniforme en la superfície. El uso de este sistema está desarrollado para inspecciones en inmersión.



Fig. 4. Compensación y angulación en variaciones geométricas

3.3 Inspección y evaluación en paralelo

Como norma general, evaluar los datos obtenidos en un C-Scan de Amplitud y Tiempo, es mucho mayor.

El planteamiento de esta situación es empezar la inspección de la pieza en cuestión por áreas simplificadas. Una vez inspeccionada el primer área y empezada el siguiente, se puede empezar a evaluar dicha información, previamente a la completa inspección. Con una simple modificación del software de adquisición y el de evaluación, es posible determinar la zona a inspeccionar y asegurar la trazabilidad del flujo.



4. ECUACIONES Y FÓRMULAS

Entre otras, las fórmulas utilizadas para desarrollar esta utilización, son:

-Ley de Snell

$$n_1 \, \, \mathrm{sen} \, \theta_1 = n_2 \, \, \mathrm{sen} \, \theta_2$$

-Transformada de Fourier

$$g(\xi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} f(x) e^{-i\xi x} dx$$

- Velocidad

$$\bar{\mathbf{v}} = \frac{\Delta \mathbf{r}}{\Delta t}$$

5. CONCLUSIONES

5.1 Incremento de productividad

Los resultados obtenidos han sido satisfactorios logrando un ahorro del 30% aproximado de horas, en inspección automática respecto a la línea estándar y alcanzando un 95% de área inspeccionada de forma automática.

5.2 Lógica de disparos

Este tipo de aplicación está en un estado alto de madurez y los resultados obtenidos son relación 3:1 en velocidad de inspección llegando a alcanzar 2500mm/s en limitación física del sonido. En este caso, el principal problema es desarrollo del sistema mecánico que soporte dichas velocidades de inspección.

5.3 Detección de variaciones geométricas

Los resultados obtenidos son con una calidad de inspección similar a la actual en las zonas paralelas, pudiéndose aplicar con una electrónica paralela al sistema actual de una máquina.

5.4 Inspección y evaluación en paralelo

La aplicación ya está disponible y reduce el tiempo global del proceso considerablemente. Depende de los m^2 de superficie a inspeccionar para calcular la rentabilidad de esta aplicación, es decir, a mayor superficie, mayor rentabilidad.

AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer la colaboración a los departamentos de "Investigación y Tecnologías", Ingeniería de Fabricación y Cálculo.

REFERENCIAS

Documentación y normativa interna de Airbus Group S.L.



Seguimiento automático de la grieta en el ensayo de GIC

<u>**R. Olmo**</u>¹, A. Ureña²

1. Laboratorio de Ensayos Mecánicos, Depto. Materiales y Procesos, Airbus, España.

2. Área de Ciencia e Ingeniería de Materiales, Universidad Rey Juan Carlos, España. raul.olmo-mora@airbus.com

RESUMEN

El presente trabajo presenta un nuevo procedimiento para el seguimiento, de manera automática, del crecimiento de la grieta durante el ensayo de determinación de tenacidad de factura (G_{IC}) en materiales compuestos. Este nuevo procedimiento facilitaría y simplificaría la realización de este tipo de ensayos a distintas temperaturas del ambiente. Para ello se ha desarrollado un método sencillo que permite la monitorización del avance de grieta sin interacción directa del operador y sin necesidad de recurrir a la medición de ésta con posterioridad al ensayo. El método está basado en sistemas convencionales de extensometría junto con la aplicación de tintas conductoras y soldables. El procedimiento ha demostrado ser válido para su utilización para todos los tipos de unión (co-curadas, co-pegadas y encolado secundario), así como para distintos tipos de materiales y adhesivos.

PALABRAS CLAVE: GIC, uniones adhesivas, crecimiento de grieta, materiales compuestos.

1. INTRODUCCIÓN

Ante la creciente utilización de materiales compuestos para el desarrollo de estructuras aeronáuticas, y con el objetivo de reducción del peso derivado de las uniones entre partes, la utilización de uniones adhesivas está siendo fuertemente implementada. Dentro del diseño y control de dichas uniones adhesivas, es necesario la caracterización y comprobación de las propiedades de tenacidad a fractura de las uniones a distintas condiciones de temperatura y humedad, principalmente mediante el método de G_{IC} [1, 2].

Los actuales requisitos de las normativas de ensayo (AITM, ISO, ASTM, etc.) requieren un seguimiento exhaustivo y directo, por parte del operador, del crecimiento de la grieta, lo que dificulta la realización directa de ensayos dentro de cámaras ambientales. Las alternativas actuales de seguimiento de grieta en cámara requieren una alta instrumentación (cámara de video de alta temperatura, sistemas de seguimiento automatizado, etc.) o bien plantean la posibilidad de realizar ensayos "invisibles" con tratamiento posterior de los datos a partir del desplazamiento de máquina y longitud de grieta final. El resto de métodos actualmente en investigación están basados principalmente en la utilización de elementos dopantes (CNT, grafeno) en resinas y



adhesivos [3, 4], para mejorar la conductividad intrínseca de los laminados, pero resultan invasivos con los materiales y su efecto sobre los valores de tenacidad están aun bajo estudio.

1.1 Alcance del estudio

El estudio pretende comprobar el comportamiento del método para distintos tipos de uniones adhesivas y materiales, realizando ensayos con distintas muestras mediante diferentes métodos de manera simultánea. Se instrumentaron las probetas de manera que el ensayo se pudiera realizar, de manera simultánea, el procedimiento típico de Airbus (AITM 1.0005 [5] & AITM 1.0053 [6]) y el método alternativo a estudio.

Todas las pruebas se han realizado en condiciones de temperatura y humedad ambiente, para permitir la comparativa con normativa AITM de forma sencilla. Tres probetas de cada material y cada tipo de unión se ensayaron por los dos métodos de manera simultánea.

Fase	Tipo Unión	Materiales	N° Probetas
Tipo de Unión	Co-curada	M20/IM7-M20/IM7	3
	Co-encolada	M21E/IMA-FM300-M21E/IMA	3
	Encolado Secundario	M21/T800-EA9695-M21/T800	3
Materiales	Co-Encolada	M21E/IMA-FM300-M21E/IMA	3
	Co-Encolada	M21/T800-EA9695-M21/T800	3
	Co-Encolada	F593/W3T-FM300-M20/G904	3

Tabla 1. Distribución de ensayos

1.2 Introducción teórica

El método tradicional de ensayo de GIC (AITM, ASTM e ISO) describen la necesidad de realizar un ensayo de tracción sobre una probeta previamente fisurada $(l_1 + Initial crack)$ que permita la monitorización continua de carga y desplazamiento necesario para propagar la grieta hasta una distancia determinada (*Propagation*). El ensayo de tracción se realiza en la dirección normal al plano de propagación de grieta y el seguimiento de la grieta se realiza mediante una lupa. Adicionalmente, se utiliza una pintura blanca sobre el canto de la probeta para mejorar la visualización de la grieta y permitir la determinación fina de la longitud de grieta propagada de manera mucho más sencilla.

El método alternativo plantea la posibilidad de utilizar un sistema convencional de extensometría (sistema habitualmente utilizado para galgas extensiométrica) para determinar el momento preciso en el que la grieta alcanza una longitud determinada. El sistema simula el funcionamiento de una galga extensiométrica (resistencia eléctrica) que se consigue al trazar una línea con tinta conductora y soldable a lo largo del canto de la probeta, que puede ser conectada al equipo amplificador de señales mediante soldadura de los cables. Cuando la grieta alcanza la línea de tinta y la rompe, provoca un salto de corriente que puede ser detectada y registrada por el sistema.





Fig. 1. Geometría del espécimen. Preparación del método tradicional AITM.

1.3 Consideraciones especiales

Debido a las instalaciones utilizadas para la realización de ensayos, la longitud total de las probetas ha sido reducida para permitir la entrada en cámara. Si bien esta media no afecta al comportamiento principal del ensayo, sí inhabilita la comparación de los resultados mostrados en estudio con ensayos similares realizados con anterioridad.

Todas las probetas utilizadas para la evaluación proceden de otras campañas de ensayo anteriores, de manera que los resultados obtenidos podrían ser contrastados y servir de referencia para futuras investigaciones sobre el efecto de la temperatura o la humedad en el método de ensayo.

2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

2.1 Preparación

Las probetas se identificaron y agruparon en función del tipo de unión y material para conformar los 6 grupos descritos en la Tabla 1. Posteriormente se identificó el fin de la grieta artificial realizada en fabricación (l_1) , y se realizó un primer pre-ensayo de todas las probetas para conseguir la pre-grieta (*Initial crack*). Posteriormente, cada probeta se instrumentó de manera que se pudiesen realizar simultáneamente ambos métodos de ensayo. Para ello se procedió a la instrumentación por separado de cada uno de los bordes de la probeta, de manera que cada borde sirviera para cada método.

- Método Tradicional

Según se describe en la norma, se utilizó pintura blanca para pintar el borde de la probeta para mejorar la visualización y seguimiento de la grieta. Posteriormente se realizaron unas marcas para delimitar la región estimada de fin de ensayo, que garantizara 60 mm de propagación desde el final de la pre-grieta.

Método Alternativo

Se trazó una línea con tinta conductora a una distancia de 50 mm del final de la pregrieta, de forma que llegara hasta las caras superior e inferior para permitir la posterior soldadura. Se procedió la soldadura de los cables de extensometría (montaje a 2 hilos), de manera que la línea trazada simulara una resistencia eléctrica.





Fig. 2. Instrumentación tradicional (a); instrumentación método alternativo (b)

2.2 Proceso de Ensayo

Se realizaron los ensayos controlando el progreso de manera tradicional, visualizando el avance de la grieta con aumentos según AITM [4 & 5] y registrando los valores de carga vs desplazamiento. Simultáneamente, un segundo sistema de adquisición de datos registraba los valores de sarga, desplazamiento y resistencia de la unión pintada (línea de tinta conductora).

Una vez finalizado el ensayo, se realizó la medición de la longitud total de grieta propagada (≈ 60 mm), para poder realizar los cálculos de energía por el método tradicional, y obtener el valor de GIC_T.

Pará el método alternativo se utilizó el cambio de resistencia de la línea conductora para delimitar el fin del ensayo (la distancia de propagación la marca la distancia de trazado de la línea conductora), y obteniendo el valor de energía y el valor de GIC_S .



Fig. 3. Método alternativo. Evolución de la resistencia eléctrica de la línea conductora.



3. RESULTADOS

Si comparamos los resultados presentados por ambos métodos de ensayo para los distintos tipos de uniones encoladas, observamos una gran semejanza entre valores medios y dispersiones. Únicamente, para las uniones del tipo "encolado secundario", se observó una mayor desviación, debido principalmente al modo de fallo propio de las probetas elegidas para ensayo (rotura a saltos), lo que provoca un peor control del crecimiento de grieta con la configuración definida, y una mayor dispersión de resultados.



Fig. 4. Comparativa de resultados para distintos tipos de unión.

Los resultados mostrados por ambos métodos de ensayo en el caso de los distintos materiales presentan también una gran semejanza para valores medios y dispersiones, incluso para el ensayo con tejidos con muy baja tenacidad a fractura.



Fig. 5. Comparativa de resultados para distintas combinaciones de material.



4. CONCLUSIONES

El método desarrollado en el proyecto ha demostrado ser eficiente y aportar resultados comparables y equiparables a los resultados obtenidos mediante métodos convencionales.

Se ha demostrado una excelente correlación para todo tipos de unión, incluidas uniones de tipo co-curadas, que inicialmente se consideraban como un caso crítico; e incuso mejorando la precisión de los ensayos con comportamiento "a saltos", donde habitualmente se producen altas dispersiones en la determinación longitud final de propagación.

Se ha comprobado su perfecta funcionalidad para las uniones fabricadas con distintos materiales y adhesivos, sin presentar ningún tipo de problema para tejidos o cintas unidireccionales.

Se han detectados problemas en el proceso de trazado y soldadura cuando los acabados superficiales de las muestras son rugosos o provenientes de proceses de fabricación con alto contenido de resina (RTM o Wet Lay-up).

AGRADECIMIENTOS

Se agradece la colaboración de los miembros del Laboratorio de Ensayos Mecánicos de Airbus, que han colaborado en la preparación y desarrollo de los ensayos.

REFERENCIAS

- 1. BAKER, A., DUTTON, S., KELLY, D. (2004). "Composite Materials Aircrafts Structures". AIAA
- 2. DA SILVA, L. F.M., ÖSCHNES, A., ADAMS, R.D. (2011). "Handbook of Adhesion Technology".
- 3. GUDE, M.R., PROLONGO, S. C., UREÑA, A. (2009). "Fracture toughness of carbon fiber laminate joints with nanoreinforced adhesives".
- 4. GUDE, M.R., PROLONGO, S. C., GÓMEZ-DEL-RIO, T., UREÑA, A. (2011). "Mode-I adhesive fracture energy of carbon fibre composite joints with nanoreinforced epoxy adhesives".
- 5. AIRBUS INDUSTRIE (1994). "AITM 1-0005. Carbon Fiber Reinforced Plastics. Determination of interlaminar fracture toughness energy. Mode 1 (G_{IC}).
- 6. AIRBUS INDUSTRIE (2014). "AITM 1-0053. Carbon Fiber Reinforced Plastics. Determination of mode 1 fracture toughness energy of bonded joints (G_{IC} Test).
- INTERNATIONAL STANDARD (2001). "ISO 15024. Fibre-reinforced plastic composites. Determination of mode I interlaminar fracture toughness, G_{IC}, for unidirectionally reinforced materials.
- 8. INTERNATIONAL STANDARD (2009). "ISO 25217. Adhesives. Determination of the mode 1 adhesive fracture energy of structural adhesive joints using double cantilever beam and tapered double cantilever beam specimens.



Estudio de la sensibilidad en la detección de distintos modos de fallo de materiales compuestos de matriz epoxi dopada con nanopartículas de grafeno

M. Sánchez, R. Moriche, S. G. Prolongo, A. Ruiz, A. Ureña Área de Ciencia e Ingeniería de Materiales, Universidad Rey Juan Carlos, España. <u>maria.sanchez@urjc.es</u>

RESUMEN

En los últimos años está aumentando el interés por monitorizar el daño estructural de materiales compuestos mediante medidas de variación de la resistencia eléctrica ya que las deformaciones y grietas generadas en la estructura producen cambios en la conductividad eléctrica del material.

En este trabajo se ha evaluado la integridad estructural de materiales compuestos multiescalares de matriz epoxi dopada con nanopartículas de grafeno y fibra de vidrio en ensayos de cortadura interlaminar y tenacidad a la fractura en modo I. Los resultados demostraron la capacidad de las nanopartículas de grafeno para formar redes conductoras en la resina resina epoxi con capacidad de auto-detección de deformación y daño. En los ensayos de cortadura interlaminar, los cambios de resistencia permanentes se asociaron a las deformaciones o despegue interfacial producidos durante el ensayo. En el caso de los ensayos de tenacidad a la fractura, la resistencia eléctrica aumentaba a medida que progresaba el avance de grieta. El empleo de múltiples electrodos ha permitido además localizar la zona de generación daño en el material.

PALABRAS CLAVE: Grafeno, sensor de deformación, sensor de daño.

1. INTRODUCCIÓN

Los nanorrefuerzos de carbono tienen elevadas propiedades mecánicas y eléctricas, alta relación de forma y baja densidad y en la actualidad se emplean en la mejora de las características de matrices poliméricas. Las nanopartículas de grafeno (GNP) con una estructura bidimensional y una alta relación de forma se componen de varias capas de nanocristales de grafito apiladas, lo que las convierte en refuerzos conductores ideales [1,2].

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. [3], a la vez que desarrollan nuevas funcionalidades asociadas a la presencia del nanorrefuerzo, de ahí que estos



materiales también se denominen multifuncionales. Se ha demostrado que la adición de grafeno a matrices poliméricas permite la formación de una red eléctrica que dota al material de una elevada piezorresistividad [4,5]. La monitorización de salud estructural (SHM) ha recibido mucha atención porque las redes conductoras formadas en el polímero son sensibles a la deformación y al daño, incluso a bajas cargas.

En el presente trabajo, la incorporación de GNP en un porcentaje superior al umbral de percolación aumenta la conductividad de los materiales compuestos de fibra de vidrio. La sensibilidad del material compuesto a la delaminación se ha analizado durante el ensayo de cortadura interlaminar y de tenacidad a la fractura en modo I. El aumento de la resistencia se ha asociado al aumento de tamaño de la delaminación y el uso de una configuración de varios contactos eléctricos ha permitido también la localización de los daños en el material compuesto.

2. METODOLOGÍA

2.1 Materiales

El polímero empleado como matriz de los materiales nanorreforzados fue una resina epoxi de calidad aeronáutica de *Huntsman*, base DGEBA (*Araldite LY556*) curada con una amina aromática (*Araldite XB3473*). Se utilizaron dos tipos de nanorrefuerzo: i) nanopartículas de grafeno (GNP) sin funcionalizar con un tamaño lateral medio de 25 μ m y 6 – 8 nm de espesor, cuyo proveedor fue *XGScience*; y ii) nanopartículas de grafeno funcionalizadas con grupos amino (GNP-NH₂), con un tamaño lateral medio de 5 μ m y un espesor inferior a 4 nm, cuyo proveedor fue *CheapTubes*. Como refuerzo se empleó tejido de fibra de vidrio E 4H SATIN *01031 1000 TF970* suministrado por *Hexcel*.

2.2 Fabricación materiales compuestos multiescalares

Se fabricaron dos tipos de materiales compuestos multiescalares de fibra de vidrio empleando resina epoxi dopada con un 3 % en peso de GNP y un 10 % en peso de GNP-NH₂, respectivamente. La dispersión de las GNP, funcionalizadas y sin funcionalizar, se realizó en el monómero empleando un proceso en dos etapas que combinaba la aplicación de ultrasonidos durante 45 minutos y una secuencia de tres ciclos de calandra optimizado en un estudio previo [4]. Una vez completada la dispersión, se eliminó el aire ocluido en la mezcla mediante la aplicación de vacío a una temperatura de 80 °C durante 15 minutos y, posteriormente, se añadió el entrecruzante en relación 100:23 (LY556/XB3473) en peso. El material compuesto se fabricó por moldeo por contacto manual mediante el apilamiento de 13 capas. El tejido de fibra de vidrio se colocó en un molde abierto, y la resina dopada se vertió sobre cada capa. Para favorecer la impregnación de las fibras y eliminar el aire atrapado se pasó manualmente un rodillo. A continuación, se realizó el curado del laminado en una prensa de platos calientes en dos etapas: i) 140 °C durante 45 min sin carga aplicada hasta que se alcanzó el punto de gel y ii) 8 horas con carga aplicada. Los materiales compuestos así fabricados tenían un porcentaje de fibra en volumen del 50%.



2.3 Ensayos de monitorización de la salud estructural

Los ensayos de cortadura interlaminar y de tenacidad a la fractura en modo I se realizaron en una máquina de ensayos *Zwick/Roell Z100* y durante los ensayos se midió la resistencia eléctrica de las muestras en varios puntos usando un polímetro *Agilent 34410A*. Los ensayos de cortadura interlaminar se realizaron siguiendo la norma ASTM D2344, los contactos eléctricos se colocaron en la parte superior e inferior de la probeta y la resistencia eléctrica se midió en 4 canales simultáneamente (Figura 1a). Los ensayos de tenacidad a la fractura se realizaron de acuerdo con la norma ASTM D5528 mediante una probeta de doble viga en voladizo (*Double Cantilever Beam*, DCB). Las probetas de DBC tenían un espesor de 3 mm y la configuración de los electrodos de medida sobre la probeta, ocho electrodos colocados en la parte superior e inferior de la muestra con una separación de 5 mm, se muestra en la Figura 1b. Los contactos eléctricos se hicieron con pintura de plata para disminuir la resistencia de contacto.



Fig. 1. Esquema de la configuración de los contactos eléctricos para la monitorización de la salud estructural en ensayos de (a) cortadura interlaminar y (b) doble viga en voladizo.

A fin de desarrollar un sensor de deformación y daño, es importante evaluar la relación entre la carga aplicada y el desplazamiento sobre la muestra y la piezoresistividad medida por el sensor. La resistencia eléctrica normalizada se calculó utilizando la siguiente ecuación (1):



$$R_{N} = \frac{R(t) - R_{0}}{R_{0}}$$
(1)

donde R(t) es la resistencia eléctrica durante el ensayo y R_0 es la resistencia eléctrica inicial de la probeta.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La adición de un 3 % en peso de GNP o de 10 % en peso de GNP-NH₂ a la resina epoxi, ambos porcentajes por encima del umbral de percolación para nanopartículas de grafeno sin funcionalizar y funcionalizadas, crea una red conductora cuya resistencia eléctrica es susceptible a variaciones dimensionales provocadas por la aplicación de carga.

La figura 2 muestra las curvas obtenidas a partir de los ensayos de monitorización de la salud estructural del material compuesto multiescalar con un 3 % GNP. La curva tensión vs. deformación está representada por una línea discontinua y las de resistencia eléctrica normalizada vs. deformación están representadas en escala de grises.



Fig. 2. (a) Respuesta mecánica y eléctrica del material compuesto multiescalar con un 3 % GNP en el ensayo de cortadura interlaminar, (b) esquema de la localización del fallo en la probeta y (c) imagen de microscopía óptica del fallo.



La curva tensión vs. deformación tiene un primer tramo elástico que se corresponde con un ligero aumento de la resistencia eléctrica en la cara de tracción de la probeta (canal 4) y un descenso de la resistencia en la cara de compresión (canal 3) asociados a la rotura y formación de caminos conductores en la matriz, respectivamente. Los canales 1 y 2 colocados en los extremos no son sensibles a pequeñas deformaciones y la variación de resistencia medida es nula. A partir de valores de carga de 8 MPa, donde se producen saltos en la curva mecánica, la resistencia eléctrica empieza a aumentar considerablemente, registrándose las mayores variaciones de resistencia en los canales 1 y 4. La observación visual de la probeta (Figuras 2b y 2c), lo que justifica la mayor sensibilidad registrada mediante los canales 1 y 4. El aumento de resistencia medido en la cara de compresión está además asociado a la rotura de camino conductores por la pérdida de contacto entre nanopartículas de grafeno a cargas elevadas. Por último, la caída de resistencia eléctrica medida en todos los canales está asociada a los fenómenos de recuperación una vez eliminada la carga registrándose daño permanente el material.

La figura 3 muestra las curvas obtenidas a partir de ensayos de monitorización de la salud estructural del material compuesto de multiescalar con un 10 % GNP-NH₂. La curva fuerza vs. desplazamiento está representada por una línea discontinua y las curvas de resistencia eléctrica normalizada vs. desplazamiento están representadas en escala de grises. La curva mecánica presenta un primer intervalo elástico en el que la carga se incrementa linealmente con el desplazamiento hasta que se alcanza una carga crítica a partir de la cual la grieta comienza a propagarse.



Fig. 3. Respuesta mecánica y eléctrica del material compuesto multiescalar con un 10 % GNP en el ensayo de DCB. Los electrodos se colocaron al final del inserto (canal 1) y a 5 mm (canal 2), a 10 mm (canal 3) y a 15 mm (canal 4).



Una vez se inicia la apertura de la grieta, la resistencia eléctrica aumenta de acuerdo a la curva mecánica. A medida que la grieta avanza, las GNP se separan rompiendo los caminos conductores lo que produce un aumento de la resistencia eléctrica. Los electrodos situados justo al final del inserto de la probeta tienen la sensibilidad más alta (curvas 1 y 2 en la Figura 3). Estos canales son los primeros en detectar el estado de compresión y el crecimiento de la grieta. Sin embargo los electrodos situados a 15 mm desde el extremo del inserto es el último en detectar este fenómeno (curva 4 en la Figura 3)

4. CONCLUSIONES

Los resultados del presente trabajo demuestran la viabilidad de la monitorización de salud estructural mediante la medida de variación de la resistencia eléctrica para la detección de deformación y daño en materiales compuestos de fibra de vidrio con una matriz dopada con GNP funcionalizadas y sin funcionalizar. En el ensayo de cortadura interlaminar el aumento de resistencia eléctrica está asociado al despegue interfacial fibra-matriz mientras que en el ensayo de DCB el aumento de resistencia en el material está relacionado con la delaminación generada en el material por el avance de grieta. Durante la realización de ambos ensayos, además es posible localizar zonas sometidas a estados de compresión ya que en estas regiones está favorecida la formación de caminos conductores que disminuyen la resistencia eléctrica medida en la muestra.

AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer al Ministerio de Economía y Competitividad del Gobierno de España (Project MAT2013-46695-C3-1-R) y a la Comunidad de Madrid (S2013/MIT-2862).

REFERENCIAS

- 1. VICULIS, L.M., MACK, J.J., MAYER, O.M., HAHN, H.T. AND KANER, R.B. (2005). Intercalation and exfoliation routes to graphite nanoplatelets. *J. Mater. Chem.*, 15, pp. 974–978.
- 2. SI, Y. AND SAMULSKI, E.T. (2008). Synthesis of water soluble graphene. *Nano Letters*, 8, pp.1679–1682.
- 3. 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, pp. 6034-6037.
- 4. HOSSEINZADEGAN, H. TODD, C. LAL, A. PANDEY, M. LEVENDORF, M. PARK, J. (2012). Graphene has ultra high piezoresistive Gauge factor en 25th Int. Conf. Micro Electro. Mech. Syst. (MEMS), París, Francia, pp. 611–4.
- MORICHE, R. PROLONGO, S. G. SÁNCHEZ, M. JIMÉNEZ-SUÁREZ, A. SAYAGUÉS, M. J. UREÑA, A. (2015). Morphological changes on graphene nanoplatelets induced during dispersion into an epoxy resin by different methods. *Compos. Part B Eng.*, 72, pp. 199–205.





Tecnologías y procesos de fabricación de materiales compuestos





Implementación de una metodología para considerar el proceso de inyección en el diseño de componentes reforzados con fibra corta.

<u>B. Araujo Pérez</u>, E. Cañibano Álvarez, C. Maestro Martín, V. Sánchez Gleason Departamento Materiales Producto Proceso, Fundación CIDAUT, Valladolid, España.

RESUMEN

Los componentes reforzados con fibra corta forman parte de la industria de automoción desde hace mucho tiempo gracias a la mejora en sus propiedades que les otorga su refuerzo, sin embargo, rara vez se tienen en cuenta las características de su proceso de fabricación durante el diseño del componente. El proceso de fabricación orienta las fibras en relación a la dirección de flujo y en función del espesor, de manera que el material resultante no es isótropo. Este trabajo presenta una metodología de trabajo para incluir esta característica en el diseño, combinando el proceso de inyección con el comportamiento térmico y mecánico. El modelo de material se ha validado mediante caracterizaciones mecánicas y térmicas basadas en ensayos experimentales, para posteriormente extrapolar este conocimiento a un componente concreto.

El cálculo del tensor de orientación de fibra se hace de manera concurrente con el cálculo del proceso de llenado del molde. Mediante una simulación de inyección es posible conocer la variación de la orientación de fibra a lo largo del espesor del componente a analizar. Mediante el uso de diferentes modelos micro mecánicos para predecir las propiedades del material un software específico es capaz de combinar la información de la orientación de fibra para dar como resultado unas propiedades variables del material en función de la dirección de flujo y el espesor.

El presente trabajo se ha centrado en el uso del modelo micro-mecánico de Tandon Weng [1] para desarrollar una metodología de puesta a punto del modelo de material; y en la implementación de los resultados de Modlflow en Abaqus para evaluar la influencia de estas propiedades mecánicas en el cálculo térmico y mecánico de un componente de automoción.

PALABRAS CLAVE: Material reforzado con fibra corta, Tandon Weng, Tensor Orientación de Fibra

1. INTRODUCCIÓN

El objetivo de este trabajo es mejorar la capacidad de diseño de componentes fabricados con materiales plásticos reforzados con fibra, profundizando en los modelos matemáticos que rigen su comportamiento. Al mismo tiempo se busca desarrollar una



metodología la cual lleve desde el diseño del proceso de fabricación hasta el análisis termo-mecánico de su comportamiento en servicio. La validación de la metodología aquí expuesta se llevará a cabo mediante ensayos experimentales sobre probeta y se extrapolará dicho conocimiento a un componente real.

2. MATERIALES PLASTICOS REFORZADOS.

Los materiales reforzados con fibra corta son usados con frecuencia en la industria automotriz y de la misma forma en la industria del transporte en general y otros sectores auxiliares. Uno de los materiales de uso más extendido en el sector de la automoción es la poliamida reforzada con fibra de vidrio, el porcentaje de refuerzo varía dependiendo de la aplicación del componente, y puede ir desde un 30% hasta un 60%. Desde el punto de vista tecnológico, inicialmente, se ha considerado los porcentajes de 33% y 50% como los de mayor interés.

Además de las pruebas experimentales que existen para poder caracterizar materiales compuestos, existen modelos teóricos, los cuales a partir de las propiedades de la matriz, el refuerzo y la morfología del compuesto son capaces de predecir las propiedades del material. El modelo micro-mecánico de Tandon-Weng [1] es un modelo bastante extendido y bien fundamentado teóricamente. Este modelo predice cinco constantes elásticas para un material compuesto, asumiendo que las fibras están totalmente orientadas.

Aunque el modelo de Tandon-Weng [1] es comúnmente aceptado, las propiedades que anuncia suelen estar por encima de los valores experimentales, esto radica principalmente en que estos modelos, parten de la hipótesis de que la fibra esta totalmente orientada, este hecho en procesos reales rara vez se cumple.

Lo anteriormente mencionado hace que se tenga que tener en cuenta un tensor de orientación de fibra para poder ajustar las propiedades que propone el modelo micromecánico y de esta manera ser mucho más predictivos.

Al combinar los modelos micro-mecánicos con simulaciones de proceso, en las cuales queda definidas las orientaciones de fibra, se pueden predecir las propiedades mecánicas del componente final de una forma más exacta.

3. VALIDACIÓN EXPERIMENTAL

Para la caracterización del material de estudio partimos de los datos obtenidos de un ensayo de tracción del material, para el caso que nos ocupa el material a estudiar será una poliamida con 33% y 50% de fibra de vidrio. Para cada material se obtuvieron 5 probetas a 0°, 45° y 90° sobre la dirección del flujo de inyección como se muestra en la Figura 1.




Fig. 1. Placas de Poliamida reforzada con fibra de vidrio.

A partir de los ensayos realizados se obtienen los valores de Módulo de elasticidad, resistencia a la tracción y deformación a la rotura.

3.1 Simulación del proceso de inyección.

Mediante la simulación de proceso de inyección del material, se pretende obtener un material el cual sea muy similar en propiedades al material caracterizado, esto se logra modificando el modulo de elasticidad, principalmente de la matriz mediante ingeniería inversa. Al modificar las propiedades de los materiales constituyentes el modelo de Tandon-Weng [1] logra una aproximación mucho más realista.

Para el caso de 33% de fibra y la dirección de flujo de 0°, tenemos un módulo de 9320 Mpa, para el caso de 55% de refuerzo el módulo es de 14200 Mpa. Una poliamida reforzada tiene un módulo de elasticidad que varía desde 700-3500 Mpa. Teniendo en cuenta la simulación de proceso con sus correspondientes tensores de orientación según se indica en la Figura 2, el modelo de Tandon-Weng [1] y utilizando ingeniería inversa se llega a un valor de 2700 Mpa para el módulo de elasticidad de la matriz, manteniendo los valores iniciales de fibra.



Fig. 2. Tensor de orientación de fibra para el caso de poliamida con 33% de fibra.

Las simulaciones de inyección de proceso arrojan una serie de resultados entre los que se incluyen, tiempo de llenado, presión de inyección, coeficientes de expansión térmica, tensor de orientación de fibra y propiedades mecánicas entre otros.



3.2 Simulación mecánica.

Una vez que tenemos las propiedades del compuesto, realizamos una simulación mecánica con la finalidad de correlar los resultados experimentales y las simulaciones, comprobando que el módulo de 2700 Mpa es el que mejor se ajusta a los resultados experimentales. En la Figura 3, podemos observar el ajuste, para el caso de 0°, 45° y 90°.



Fig. 3. Correlación comportamiento elástico para el caso de poliamida con 33% de fibra orientada a 0º, 45º y 90º.

Una vez ajustada la parte elástica es importante trabajar sobre la parte plástica de la curva de comportamiento, a partir de los datos experimentales es posible utilizar la curva de plasticidad en las diferentes simulaciones. En la Figura 4 se muestra la correlación entre los datos experimentales y los de simulación tanto para el comportamiento elástico como para el plástico.



Fig. 4. Correlación Comportamiento elasto-plástico para el caso de poliamida con 33% de fibra orientada a 0°, 45° y 90°.

3.3 Simulación térmica.

Sobre las probetas mostradas en la Figura 1 se realizó una dilatometría con el fin de cuantificar la deformación térmica que se produce en el material cuando le sometemos a un cambio de temperatura.

Partiendo de las propiedades de fibra y matriz, mediante la implementación de los modelos de Schapery y Chamberlain [2], [3] obtenemos los coeficientes de dilatación térmica del plástico reforzado. Estos valores se obtienen considerando la fibra completamente orientada, si sobre esta solución aplicamos el tensor de orientación obtenido en la simulación de inyección, tendremos unos coeficientes de dilatación más cercanos a la realidad. Una vez introducidas estas constantes en el modelo térmico y sometiendo a la probeta a un incremento de temperatura equivalente a la dilatometría obtenemos un campo de desplazamientos similar al obtenido durante el ensayo experimental.



4. VALIDACIÓN EXPERIMENTAL

Una vez definida la metodología de trabajo, el siguiente paso es aplicar dicha metodología a un componente real. El primer paso es realizar las simulaciones del proceso de inyección, obteniendo los tensores de orientación de fibra y las propiedades del material compuesto para los dos componentes de nuestra pieza de estudio. En este caso la carcasa está fabricada en poliamida reforzada con 33% de fibra de vidrio, mientras que el tirador está reforzado con 50% de fibra de vidrio.



Fig. 5. Tensor de orientación de fibra para la carcasa (izq) y el tirador (dcha).

Teniendo en cuenta los tensores de orientación de fibra, mostrados en la Figura 5, y las propiedades mecánicas del material, se va a proceder a elaborar una comparativa entre el comportamiento en servicio del componente teniendo en cuenta el material isótropo y considerando su comportamiento anisótropo. A priori, la manera como la fibra se acomoda afecta directamente a las propiedades del material y por extensión a su comportamiento.



Fig. 6. Resultados tensionales para material isótropo (izq) y anisotrópico (dcha).

A la vista de los resultados mostrados en la Figura 6, el comportamiento de ambas hipótesis es bastante similar, no obstante para poder ser más predictivos y que los procesos de optimización sean más robustos deberíamos tener en cuenta el resultado



anisotrópico por ser más cercano a la naturaleza del proceso.

Para el caso del comportamiento térmico la situación es diferente, tal y como muestra la Figura 7 tras someter al componente a un incremento de temperatura de 120° se puede apreciar claramente la diferencia de comportamiento entre las dos soluciones.



Fig. 7. Desplazamiento para material isótropo (izq) y anisotrópico (dcha).

5. CONCLUSIONES

La metodología aquí desarrollada es capaz de representar el comportamiento en servicio de un componente determinado. Esta metodología puede ser aplicada a diferentes componentes fabricados con plásticos reforzados, a partir, de propiedades de los materiales constituyentes.

Mediante este desarrollo, reflejamos el nivel de anisotropía que se produce durante el procesado y se tiene en cuenta en la valoración de su comportamiento mecánico y térmico posterior. De la misma forma, en el momento que se acometa un proceso de optimización, va a resultar de gran ayuda contar con un perfecto conocimiento del comportamiento en servicio del elemento a analizar. Esto permitirá un ahorro importante en costes de desarrollo, material y energía a la hora de abordar el diseño y mejora de un componente determinado.

REFERENCIAS

- 1. G. P, TANDON and G. J. WENG (1984). The effect of aspect ratio of inclusions on the elastic properties of unidirectionally aligned composites.
- 2. CHAMBERLAIN, N. J. (1968), Derivation of expansion coefficients for a fibre reinforced composite. BAC Report SON(P), 33.
- 3. SCHAPERY, R. A. (1968), Thermal expansion coefficients of composite materials based on energy principles. Journal of Composite Materials, 2, 380-404.
- 4. DU HWAN CHUNG and TAI HUN KWON (2002) Fiber orientation in the processing of polymer composites.



Development of High Electrical Conductivity CFRP Laminates with Embedded Nanoparticles to Cover Airframe Electrical Functions

<u>T. Blanco¹</u>, R. Ávila¹, J. Sánchez¹, S.G. Prolongo², M. Campo², M. Sánchez², A. Jiménez-Suarez², A. Ureña²

- 1. Airbus Operations, S.L., Getafe (Madrid). Spain.
- 2. Área de Ciencia e Ingeniería de Materiales, Universidad Rey Juan Carlos, Móstoles (Madrid). Spain

Tamara.Blanco@airbus.com

ABSTRACT

The research program carried out has been focused on the development of a RTM manufacturing method to obtain High Electrical Conductivity CFRP Laminates by means of the incorporation of carbon nanotubes both on carbon fibers and dispersed into the epoxy matrix. This study has evaluated the effect of the nanoparticle addition on the manufacturing process as well as on the electrical and mechanical behavior of the multiscale reinforced composites. The optimum combination of nanoreinforcement and manufacturing procedure has provided CFRP laminates with Z-electrical conductivity higher than 20 S/m, while the CFRP mechanical properties (ILSS and G_{IC}) have been hardly affected, in line with the targets. The effect of carbon nanotubes addition on hydrothermal ageing was also evaluated and showed a positive effect.

KEY WORDS: CFRP, multifunctional composite, CNT, electrical conductivity

1. INTRODUCTION

Massive application of carbon fiber reinforced polymers (CFRP) in last generation aircraft structures (winds, fuselage, etc.) involves special issues with regard to the electrical functionality, i.e. lightning strike [1], electrical bonding and grounding. Unlike metallic components such as aluminium ones, composite structures are not inherently electrical conductive. Although carbon fibers are good conductors, the polymer matrix is an excellent dielectric, reducing the overall conductivity of the composite structures, mainly in those directions dominated by the matrix. Therefore, current CFRP elements have not the capability to avoid the direct damages or indirect effects (sparking, edge glow...) produced by the extremely high electrical currents and electromagnetic forces generated by lightning strike, being necessary their protection. Additionally, they cannot cover other aircraft electrical functionalities, like short circuit, electrical bonding and grounding, which made necessary to set-up an add-on metallic structure inside the carbon fiber fuselage (Electrical Structure Network). The



fundamental of lightning strike protection (LSP) and Electrical Structure Network (ESN) is to provide a conductive path for the aircraft electrical currents, by using a series of external metal (copper, bronze...) mesh products integrated on the CFRP laminates [2] or internal metallic parts.

To reduce the weight of these electrical conductive systems, nanotechnology based composites have been proposed as an alternative solution [3, 4, 5]. Nanostructural carbon materials like carbon nanotubes (CNT) or graphene show tremendous potential for structural applications due to their excellent electrical, mechanical and thermal properties combined with their light weight. Its integration into the aircraft structures requires the development of cost-efficient manufacturing procedures and the assessment of the structural and environmental performances as per the aeronautical requirements.

This article summarizes the research carried out to develop a new family of CFRP laminates with enough electrical conductivity to cover or/and assist the different airframe electrical functions, avoiding or helping current solutions (metallic protections...). The approached solution has been to develop nanodoped composite parts using high electrical conductivity carbon nanotubes (CNT). New developed materials must reach different electrical requirements depending on the component and potential electrical function to be fulfilled. For example, for wing application, Z direction conductivity higher than 5 S/m is required to avoid edge glow effect during lightning strike and more than 20 S/m in the case of direct short circuit on CFRP structure. For it, both the dispersion of CNT into the polymer matrix of the composite and the treatment of the carbon fibers with CNT sizing were tested. In addition, the mechanical behavior of the developed material was evaluated to analyze the potential effect of the CNT addition, being the target at least to maintain it.

2. EXPERIMENTAL PROCEDURE

2.1 Materials and composite manufacture

To manufacture multiscale carbon fiber epoxy composites, an epoxy RTM resin for aeronautical application was used, which is a monocomponent system for in-service temperatures from -60 to 100 °C. As conductive nanoreinforcement, non functionalized CNT with high aspect ratio (*Nanocyl*TM*NC3500*) were selected, because in preliminary studies they had shown to provide the best combination of electrical and mechanical properties for the nanodoped RTM resin. To select the proper percentage of nanoreinforcement, infusion tests were previously conducted for contents in the range of 0.1 % to1 weight %.

To manufacture the nanodoped resins a mechanical approach, which consists of a two stage procedure, was optimized:

- Stage 1: doped epoxy resins by dispersion of CNT using a high speed stirring system (toroidal stirring).
- Stage 2: improve the pre-dispersed doped resin produced after stage 1 by calendaring, using a 3-roll mill.



The multiscale composites were manufactured by resin transfer molding (RTM), using carbon fiber preforms obtained by stacking 14 fabric plies. The used materials and their properties are listed in the following tables:

Table 1: Main properties of the epoxy R1M resin									
Density	Viscosity at 70 °C	Viscosity at 120 °C	Tensile Strength	Tensile Modulus	Fracture Toughness				
1.14 g/cm^3	200 mPa · s	50 mPa∙s	75 MPa	2.89 GPa	168 J/m ²				

Table 2: Main properties of the carbon fiber AS4C and the carbon fiber fabric 5H

Type of fiber	Tensile Strength	Tensile Modulus	Density	Fiber Orientation	Mass per area unit	
AS4C	4385 MPa	231 GPa	1.78 g/cm ³	50% weft 50% warp	280 g/m ²	

Table 3: Main properties of the MWCNT NC3100

Density	Density Carbon Metal Oxides		Average	Average	
	Purity Content		Length	Diameter	
1.80 g/cm^3	>95%	<5%	1.5 μm	9.5 nm	

Additionally to the incorporation of CNT to the CFRP via dispersion into resin matrix, the application of a sizing agent to coat the carbon fibers was also studied. The sizing agent used was SIZICYLTM XC R2G supplied also by Nanocyl whose composition is listed in table 4. The solid content in sizing formulation is 6.2 wt. % and the suggested solid content on the fiber surface is 0.5%.

Table 4. Composition of SIZICYLTM XC R2G.

Components	wt. %
Water	> 90
Dispersant	< 5
Synthetic graphite (CNTs)	< 5
Dodecylbenzene-sulfonic acid sodium	< 2,5

The sizing agent was firstly diluted with distilled water at a ratio 1:2 (sizing agent: distilled water) during 24 h to obtain a liquid mixture, instead of the foamed original sizing. This untreated dilution leads to CNT agglomerates and other components of the sizing on the fiber surface. To avoid this phenomenon, sonication was applied to the diluted sizing during 45 min, producing the best dispersion of CNT to form a disaggregated binder solution.

The diluted and dispersed sizing was infused into fiber preforms using a vacuum infusion technique adapted to coat the fibers. Fabrics of 160x160 mm² and 14 plies were used to make the preform, which was bagged to apply vacuum at 600 mm Hg during the sizing infusion process. The process was repeated to ensure the coating of the whole surface of the fibers. To evaporate the binder components, the coated preform was



heated in an oven at 150 °C during 48 h, to favor the evaporation of the components. The characterization of the fiber surface after sizing treatment was done by Field Emission Scanning Electron Microscopy (FEG-SEM).

Different multiscale composites were manufactured combining both ways to incorporate CNT into the CFRP. Table 5 summarizes the final pre-selection of materials to determine the optimum one during characterization phase.

Composite	Sizing	CNT (wt. %)	Dispersion				
Neat	No	-	-				
Neat-S	Yes	-	-				
01NC3100-S	Yes	0.1	Toroidal + calendering				
03NC3100-S	Yes	0.3	Toroidal + calendering				

Table 5. Nomenclature and classification of composites manufactured

2.2 Characterization methods

The basic characterization of the manufactured multiscale composites, doped with CNTs, consisted on:

- Microestructural study using optical microscopy to identify the presence of molding defects in the material.
- Determination of density (ISO 1183, method A) and average porosity (UNE-EN 2564, method B).
- Measurement of electrical conductivity, both through thickness (Z) and along length and width axis (X or Y), following the Airbus standards AITM2-0065 and AITM2-0064, respectively
- Mechanical characterization determining interlaminar shear strength (ILSS) (ASTM D2344) and Mode I interlaminar fracture toughness (G_{IC}) (ASTM D5528). Fracture mechanisms were also analyzed by FEG-SEM.
- Hydrothermal resistance of the composites was carried out following the prEN3615 standard. The samples were subjected to 85 % of relative humidity at 70°C

For all materials, five samples from three different manufactured panels were tested. All obtained results for multiscale composites were compared with those measured for composites manufactured following the same fabrication route but using undoped resin, which were identified as "neat composite".

3. RESULTS

Figures 1a and b show the electrical conductivity along X-Y and Z-direction, respectively, for the selected multiscale composites compared with reference material. It is confirmed that the addition of CNT slightly affects to electrical conductivity along X-



Y direction, which is dominated by the high electrical conductivity of the carbon fibers. However, the addition of CNT induces an important increase of electrical conductivity along Z-direction in spite of the relatively high electrical conductivity of the reference material, which is due to the contact between fibers. Figure 1b also shows that it is better the combination of the CNT addition by both methods: sizing on carbon fibers plus doping the resin in order to reach the highest electrical conductivity. Thus, in case of multiscale composite which combines a doped matrix with 0.1 wt. % of CNT and a CNT sized carbon fiber, a Z-electrical conductivity of 22.6 ± 3.9 S/m was reached.



Figure 1. Electrical conductivity of multiscale composites: a) in X-Y; b) in Z

Mechanical properties (ILSS and G_{IC}) have been also evaluated for these materials (table 6) with average values, in the case of 01NC3100-S multiscale composite, within the requirements (only 6 and 8 % lower than reference composite ones).

MATERIAL	ILSS(MPa)	Δ ILSS (%)	$G_{IC} (J/m^2)$	ΔG_{IC} (%)
Neat resin	70.14 ± 1.00	-	540 ± 75	-
Neat resin-S	64.50 ± 1.81	-8	469 ± 35	-13
01NC3100 -S	66.01 ± 1.69	-6	496 ± 45	- 8
03NC3100-S	54.30 ± 6.54	-23	515 ± 70	- 5

 Table 6. Interlaminar shear strength and mode I interlaminar fracture toughness of multiscale composites. Variation versus net resin values are showed.

Finally, the hydrothermal resistance of the multiscale composite (0.1NC3100-S) was evaluated. Table 7 shows the water absorption and swelling effect of the hydrothermally aged multiscale composite, compared with those of neat one used as reference material. As expected, it is confirmed that the addition of CNT decreases the water uptake of epoxy resin, increasing the hydrothermal resistance of the composite. This is due to the fact that carbon nanotubes are hydrophobic and have a very high specific area. For these reasons, they can act as a barrier for water absorption.

The effect of water uptake both on the electrical conductivity, the interlaminar shear strength and the mode I interlaminar fracture toughness of the selected multiscale composite were also evaluated (table 8). Electrical conductivity is not strongly affected



by the water absorption. In fact, the electrical conductivity in XY-direction slightly decreases but in the Z-direction shows a slight increase. However, in spite of the lower amount of absorbed water, the mechanical properties are still strongly affected by it. The interlaminar shear strength decreases from 66 to 52 MPa and the fracture toughness effect is even worse from 496 to 320 J/m².

tter ubsorption und strening eutseu by nytroth						
MATERIAL	Water (%)	Swelling (%)				
Neat resin	0.70 ± 0.03	0.52 ± 0.14				
Neat resin-S	0.63 ± 0.09	0.50 ± 0.07				
01NC3100 -S	0.66 ± 0.05	0.41 ± 0.05				

Table 7. Water absorption and swelling caused by hydrothermal ageing

Table 0	Effect of meters		ala atria al are	المعتدمة مساله	
i able o.	Effect of water u	ргаке оп	electrical an	u mechanical	properties

MATERIAL	Z-conductivity (S/m)	Δ (%)	ILSS(MPa)	Δ (%)	$G_{IC} (J/m^2)$	Δ (%)
01NC3100 -S	23.7±3.3	5	52.14 ± 2.25	-21	320±76	- 35

4. CONCLUSIONS

Therefore, the more important conclusion of this work is that the addition of CNT into composite materials by means of different procedures (sizing over fibers and doping the matrix) increases dramatically the electrical conductivity in the z-direction, reaching the requirement of 20 S/m. This optimized treatment of the CNT addition allows maintaining the mechanical behavior, with slight acceptable decrease, and enhances the hydrothermal resistance of the composite.

ACKNOWLEDGEMENTS

Authors wish to acknowledge the support from CDTI to the TARGET project (CENIT program).

REFERENCES

- 1. FERABOLI, P., MILLER, M. (2009). Damage resistance and tolerance of carbon/epoxy composite coupons subjected to simulated lightning strike. *Composites: Part A.*, 40, pp. 954–967.
- 2. KAWAKAMI, H., FERABOLI, P. (2011). Lightning strike damage resistance and tolerance of scarf-repaired mesh-protected carbon fiber composites. *Composites Part A*. 42, pp. 1247-1262.
- 3. BLANCO VARELA, T., PONS, F., WOELCKEN P. (2013). Nanotechnology for advanced composite airframes. *SETEC 13 WUPPERTAL, Session 6, paper 27*
- CHAKRAVARTHI, D.K., KHABASHESKU, V.K. et al. (2011) Carbon fiberbismaleimide composites filled with nickel-coated single-walled carbon nanotubes for lightning-strike protection. *Advanced Functional Materials*. 21, pp. 2527–2533.
- 5. GAGNÉ, M., THERRIAULT, D. (2014). Lightning strike protection of composites. *Progress in Aerospace Sciences.* 64, pp. 1-16.



Caracterización de fibras de carbono recuperadas por pirólisis y oxidación controlada de materiales compuestos residuales

<u>A. Lopez-Urionabarrenechea</u>¹, N. Gastelu¹, I. de Marco¹, N. Gonzalez-Blanco¹, B.M. Caballero¹, F. A. López²

1. Dpto de Ingeniería Química y del Medio Ambiente (UPV/EHU), España.

2. Dpto de Metalurgia Primaria y Reciclado de Materiales (CSIC), España.

RESUMEN

El objetivo del presente trabajo es la caracterización química y morfológica de las fibras de carbono recuperadas de un *pre-preg* caducado, compuesto por fibras de carbono y una resina de polibenzoxacina. Las fibras de carbono se han recuperado a través de un método secuencial de pirólisis y oxidación controlada. La oxidación debe ser cuidadosamente controlada para evitar el deterioro de las fibras de carbono. Por ello, se ha analizado la influencia del caudal de aire y del contacto muestra-aire. Las fibras de carbono recuperadas se han caracterizado por microscopía electrónica de barrido (SEM) para estudiar su morfología, y por análisis elemental (CHNS) para determinar sus propiedades químicas. Los resultados permiten concluir que pueden obtenerse fibras de carbono limpias que conservan sus propiedades morfológicas por pirólisis y oxidación controlada de *pre-pregs* caducados.

PALABRAS CLAVE: Fibra de carbono, composite, CFRP, reciclado, pirólisis.

1. INTRODUCCIÓN

En el periodo 2009-2013 la demanda global de fibra de carbono (FC) aumentó de 26500 t en 2009 a 46500 t en el año 2013, y se prevé que esta demanda aumente un 10 % anual hasta 2020 según Holmes [1]. Las FC se destinan en su mayor parte a la fabricación de materiales compuestos o composites de fibra de carbono, también conocidos como CFRP (Carbon Fibre Reinforced Polymers/Plastics), formados por las FC y una resina polimérica normalmente de naturaleza termoestable. Estos materiales son principalmente demandados por la industria aeronáutica, la industria del automóvil, la industria de la energía eólica y la industria de producción de equipamiento deportivo. En este último año, la industria aeronáutica ha sido el mayor consumidor de FC, ya que aprovecha el bajo peso y las características excepcionales de resistencia mecánica de estos materiales para construir aeronaves de última generación como el Boeing 787 Dreamliner (50 % es CFRP) y los Airbus A380 (25 % es CFRP) y A350 (53 % es CFRP) según Yang et al. [2]. Como consecuencia del alto y creciente consumo de CFRP se generan grandes cantidades de residuos de estos materiales, tanto durante su producción como al finalizar la vida útil de cada pieza o producto. Concretamente, la generación de residuos de FC, en Europa, procedentes directamente de la industria



aeronáutica alcanza las 8000 t/año, de las cuales unas 2400 t/año se generan en España, principalmente por la empresa Airbus *según Pickering* [3].

El reciclado de las FC presentes en los CFRP residuales puede ser una solución para abastecer la creciente demanda de las FC y al mismo tiempo puede resolver la problemática de la generación de este tipo de residuos, también en aumento. Las FC pueden recuperarse de CFRP residuales por procesos químicos, basados en la disolución selectiva de la resina polimérica, o por procesos térmicos, en los que la resina se descompone por efecto de la temperatura mientras las FC permanecen prácticamente inalteradas. Entre ellos, los procesos térmicos se encuentran en un nivel de desarrollo superior al de los procesos químicos, ya que estos últimos presentan el inconveniente de la utilización de disolventes o mezclas oxidantes que pueden dar lugar a problemas ambientales y de seguridad según Pimenta y Pinho [4]. El tratamiento térmico de los residuos de CFRP puede llevarse a cabo en presencia de aire según Jiang et al. [5], en atmósfera inerte (pirólisis) según Nahil et al. [6], en atmósferas de aire empobrecido según Yang et al. [7] y a través de un proceso de dos etapas, la primera en atmósfera inerte (pirólisis) y la segunda en presencia de aire (etapa de oxidación) según López et al. [8]. Del análisis de la bibliografía se puede deducir que es necesaria la presencia de oxígeno en el proceso para eliminar completamente la resina de los CFRP, pero al mismo tiempo un tratamiento con oxígeno bajo condiciones no controladas (altos caudales de oxígeno, tiempos de reacción o temperaturas) genera una pérdida apreciable de las propiedades mecánicas de las fibras. Por ello, lo más aconsejable es realizar el proceso en dos etapas, de forma que el aire se use exclusivamente para eliminar los restos de resina y de char generados en el tratamiento en atmósfera inerte, es decir, bajo un régimen de utilización cuidadosamente controlado.

El objetivo de este trabajo es analizar la influencia de las características de la etapa de oxidación en las propiedades de las FC recuperadas cuando el proceso térmico se realiza en dos etapas. Para ello, se estudiará la influencia de la relación masa de CFRP/caudal de aire y se optimizará el contacto aire-CFRP con el objetivo de conseguir fibras recuperadas limpias que conserven su diámetro original.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

El CFRP residual utilizado en este trabajo es un *pre-preg* caducado compuesto por la resina polibenzoxacina (39% en peso) y reforzado con la fibra de carbono Toray T300/3k (61 % en peso). Los porcentajes exactos de resina y fibra han sido obtenidos por el equipo investigador aplicando el método normalizado ASTM 3171. La muestra se recibe en forma de láminas, que se cortan en tiras de 20x2 cm con el objetivo de colocarlos en una posición adecuada dentro del reactor.

El tratamiento térmico de los CFRP residuales se lleva a cabo en una planta piloto compuesta por dos reactores en serie y una sección de enfriamiento y condensación. El primer reactor es un reactor tipo batch de 3.5 L de capacidad en el que se cargan 100 g de CFRP residual en cada ensayo y en el que se produce la descomposición de la resina, que puede realizarse en cualquiera de los cuatro tipos de atmósfera mencionados en la introducción (aire, aire empobrecido, atmósfera inerte, atmósfera inerte + aire). En el segundo reactor se tratan los vapores generados en la descomposición de la resina, que parcialmente condensan en la sección de enfriamiento y condensación, compuesta por tres condensadores. Los gases no condensables se hacen pasar por una torre de carbono activo antes de su recogida en bolsas de gas. En la Figura 1 se puede observar el



esquema de la planta piloto. Como el objetivo del presente trabajo es estudiar la etapa de oxidación, el CFRP residual se ha sometido a una primera etapa de tratamiento que consiste en un calentamiento a 3 °C min⁻¹ hasta 500 °C seguido de 30 minutos de isoterma a 500 °C. En todo momento se ha hecho pasar un caudal de N₂ de 1 L min⁻¹ para asegurar la atmósfera inerte. Posteriormente, se ha extraído el CFRP tratado, se ha caracterizado y se ha vuelto a introducir en el reactor para llevar a cabo la etapa de oxidación. En esta etapa, se han probado diferentes caudales de aire y diferentes distribuciones del CFRP dentro del reactor. En todos los casos, el reactor se ha calentado a 25 °C.min⁻¹ hasta los 500 °C y posteriormente se ha mantenido a esa temperatura durante 45 minutos.



Fig. 1. Planta piloto utilizada para el tratamiento de CFRP residual.

La Figura 2 muestra el diseño interno del primer reactor, donde se trata el CFRP residual y donde posteriormente se oxida el CFRP tratado. En él, las tiras se colocan verticalmente respecto al flujo de gas, que es distribuido uniformemente desde la parte inferior del reactor a través de un plato distribuidor. El reactor se calienta externamente con un horno eléctrico.



Fig. 2. Reactor batch (izq) y colocación de las tiras CFRP en vista de alzado (centro) y planta (dcha).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. CFRP residual pirolizado (tras la primera etapa)

El peso medio (valor promedio de 4 ensayos) de CFRP tratado que se obtiene tras el tratamiento de 100 g de CFRP residual en las condiciones de la primera etapa (pirólisis) descrita anteriormente es 74.9 g. Teniendo en cuenta que cada 100 g de CFRP residual contienen 61 g de FC, se puede deducir que el CFRP pirolizado contiene



aproximadamente 14 g de un material que nos es FC, concretamente una mezcla de resina no descompuesta y char generado en el propio tratamiento. Esta es la masa que debe ser eliminada en la etapa de oxidación para que las FC queden limpias tras el tratamiento completo. La Figura 3 muestra una imagen SEM del CFRP pirolizado, en la que se pueden distinguir claramente las FC y a su vez se aprecian trozos de resina remanente juntos con algunas partículas más pequeñas y de forma más difusa, que podrían corresponderse con partículas de char.



Fig. 3. Imagen SEM del CFRP tras la etapa de pirólisis.

En la Tabla 1 se muestra el análisis químico del CFRP residual tras la etapa de pirólisis. Se puede observar que está compuesto principalmente por carbono, como es de esperar, pero también se aprecia un porcentaje significativo de nitrógeno. Este nitrógeno puede tener dos orígenes: (1) los restos de resina remanente, debido a que las polibenzoxacinas son una familia de polímeros que contienen formaldehido, fenoles y aminas en su formulación. Este motivo explicaría también el 2.1% de "otros", que se correspondería con oxígeno en el CFRP pirolizado. (2) Residuos de acrilonitrilo presentes en la FC, ya que las FC de estos CFRP se fabrican a partir de polí(acrilonitrilo).

Tabla 1	Humedad, cenizas y anális	is elemental er	n base seca	(% peso)	de los (CFRP
		pirolizados.				

		P					
CFRP	Humedad	Cenizas	С	Н	Ν	S	Otros ¹
pirolizado	1.1	< 0.1	92.1	0.4	5.3	< 0.1	2.1

¹Por diferencia

3.2. CFRP tratado por oxidación

La Tabla 2 muestra los resultados obtenidos en 4 ensayos distintos de oxidación de CFRP pirolizado. Las variables estudiadas son la relación masa de CFRP / caudal de aire y la colocación de las tiras de CFRP residual en el reactor. Para cada ensayo se muestra el análisis químico del CFRP oxidado y la cantidad de resina eliminada (incluye también el posible char generado), que se corresponde con la pérdida total de peso en el proceso, es decir, se considera que las FC permanecen inalteradas durante la oxidación. La relación masa/caudal del primer ensayo es la que se obtiene de utilizar la cantidad de aire estequiométrico necesario para oxidar la resina remanente. Tal y como se observa en la Tabla 2, la cantidad de resina eliminada en este ensayo es muy pequeña (18.4%), por lo que en los ensayos 2 y 4 se aumentó esta relación con el objetivo de conseguir mayor eliminación de resina. El porcentaje de resina eliminada en los ensayos



2 y 4 muestran que existe una clara relación entre la cantidad de resina eliminada y la relación masa/caudal, llegando a conseguir una eliminación del 83.4% en el caso de utilizar una relación cercana a 22. Cabe destacar que en los ensavos 2 y 4 (ver datos del piso 1) aumenta el contenido de carbono de las FC en comparación con el ensavo 1, y al mismo tiempo disminuye el porcentaje de nitrógeno, de forma destacable en el caso del ensavo 4, lo que indicaría la eliminación de nitrógeno procedente de la resina. Se decidió estudiar la colocación en el reactor de las tiras de CFRP pirolizado debido a que en los ensayos 1 y 2 se observaba que la oxidación de las tiras en el reactor no era uniforme, es decir, a simple vista se podían apreciar fibras más sueltas (sin resina) que otras. En estos ensayos 1 y 2, las tiras CFRP se habían colocado en un único piso (tal y como se puede ver en la Figura 2, se pueden colocar las tiras CFRP en el reactor en 1 o 2 pisos), y el análisis que se muestra en la Tabla 2 se corresponde con las tiras mejor oxidadas. Con el objetivo de optimizar el contacto entre las tiras y el aire, en los ensavos 3 y 4 las tiras se colocaron en dos pisos. En la Tabla 2 se aprecian claras diferencias en la composición química de las tiras colocadas en el piso 1 frente a aquellas colocadas en el piso 2. Tanto en el ensavo 3 como en el 4, las tiras del piso 1 muestran mayor contenido de carbono, menor contenido de nitrógeno y menor contenido de humedad que las del piso 2, lo que indica un mejor tratamiento en las tiras del piso 1 con respecto a las del piso 2. Este resultado indica la importancia del contacto entre las tiras de CFRP y el aire utilizado en el tratamiento.

Tabla 2. Relación masa de CFRP (g) – caudal de aire (mL min⁻¹), resina eliminada (% peso), humedad, cenizas y análisis elemental en base seca (% peso).

	Ensayo 1	Ensayo 2	Ensayo 3		Ensayo 4			
Masa / Caudal	3.6	15.5	15	5.5	21	.9		
Resina eliminada	18.4	61.0	77	7.3	83.4			
	Piso 1	Piso 1	Piso 1	Piso 2	Piso 1	Piso 2		
Humedad	1.4	1.0	0.2	1.2	0.2	1.1		
Cenizas	0.2	0.1	0.2	0.1	0.1	< 0.1		
С	94.0	95.1	95.4	93.7	95.2	93.6		
Н	0.3	0.1	0.1	0.3	0.1	0.2		
Ν	4.6	4.1	4.1	4.9	3.1	4.7		
S	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1		
Otros ¹	1.0	0.6	0.3	0.9	1.5	1.3		

¹Por diferencia



Fig. 4. Imagen SEM de las FC recuperadas tras el proceso de pirólisis y oxidación.



La figura 4 muestra la imagen SEM de las FC obtenidas tras el tratamiento de oxidación según el ensayo 4. En ella se pueden apreciar fibras limpias con un diámetro muy similar al de las fibras originales (7 μ m).

4. CONCLUSIONES

Las fibras de carbono que constituyen los composites de fibra de carbono + resina polimérica pueden recuperarse a través de un proceso consistente en una etapa de pirólisis seguida de una etapa de oxidación controlada. Tras la pirólisis se obtienen unas fibras con restos de resina y de char generado en el propio tratamiento. Estos restos se pueden eliminar en una etapa de oxidación controlada obteniendo las fibras de carbono limpias en un estado morfológico prácticamente igual a las originales. El caudal de aire necesario para esta etapa puede llegar a ser 6 veces mayor que el estequiométrico, probablemente en función del tipo de reactor que se use. Una optimización del contacto entre el aire y el composite residual podría reducir la cantidad de aire utilizado.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Ministerio de Economía y Competitividad (CTM2013-48887-C2-1-R) y a la UPV/EHU (PPM 12/11) la financiación recibida para llevar a cabo este proyecto.

REFERENCIAS

- 1. HOLMES, M. (2014). Global carbon fibre market remains on upward trend. *Reinforced plastics. NOVEMBER/DECEMBER 2014, pp.38-45.*
- 2. YANG, Y. et al. (2012). Recycling of Composite Materials. *Chem Eng Process*, *51*, *pp. 53-68*.
- 3. PICKERING, S. J. (2006). Recycling technologies for thermoset composite materials—current status. *Composites Part A: Appl Sci Manuf, 37, pp. 1206-1215.*
- 4. PIMENTA, S., PINHO, S.T. (2014). Recycling of Carbon Fibers. *Handbook of Recycling, Elsevier*.
- 5. JIANG, G. et al (2008). Surface characterisation of carbon fibre recycled using fluidised bed. *Appl Surface Sci*, 254, pp. 2588–2593.
- 6. NAHIL, N.A., WILLIAMS, P.T. (2011). Recycling of carbon fibre reinforced polymeric waste for the production of activated carbon fibres. *J Anal Appl Pyrolysis*, 91, pp. 67–75.
- 7. YANG, J. et al. (2015). Recycling of carbon fibre reinforced epoxy resin composites under various oxygen concentrations in nitrogen–oxygen atmosphere. J Anal Appl Pyrolysis, 112, pp. 253-261.
- 8. LÓPEZ, F.A. et al. (2013). Recovery of carbon fibres by the thermolysis and gasification of waste prepreg. *J Anal Appl Pyrolysis*, 104, pp. 675-683.



Nuevo concepto de integración estructural con diffusion bonding

M.P. Muñoz¹, L.M. Coronado², F.J. Chamorro³, B. Fantina³

Research Mfg Engr - Thermoset Composite Airbus
 Methods and Processes Manufacturing Engineer Airbus
 Departamento de Proyectos II Pre-impregnados, FIDAMC, Getafe, España.

RESUMEN

El uso de materiales compuestos alcanza su máximo beneficio cuando implica la integración de estructuras complejas, lo que normalmente se entiende por cocurado. Sin embargo este tipo de estructuras requiere un utillaje altamente costoso e inversiones que tienen que venir compensadas por el ahorro que se obtienen en operaciones posteriores de integración de la estructura. En este trabajo desarrollado junto a Airbus, se ha patentado el concepto de diffusión Bonding, donde se consigue curar parte de la estructura que no tiene interface con la integración posterior, dejando sin curar aquella zona de la pieza que posteriormente ira encolado, considerándolo por tanto como un cocurado, con las ventajas que esto acarrea, como por ejemplo:

- Simplificación del utillaje disminuyendo RC/NRC.
- Comportamiento idéntico a una estructura co-curada.
- Reducción del uso del autoclave
- Mejora de calidad al reducir la posibilidad de defectos y facilitar el posicionado y las tolerancias en montaje.
- No requiere preparación superficial como en procesos de co-pegado o encolado secundario.
- Reducción de tolerancias en zona de interfaces con otras estructuras.
- Capacidad de cocurar geometrias donde el autoclave no puede compactar.

El trabajo realizado aborda su estudio inicial de la definición de la ventana de proceso, influencia estructural a nivel de paneles y finalmente su integración en un panel de fuselaje con rigidizadores en T y en Omega.

PALABRAS CLAVE: Diffusion bonding, Co-curado.

1. INTRODUCCION.

La aplicación de los materiales compuestos en la industria aeronáutica alcanza su máximo beneficio cuanto más integración de la estructura sea. Sin embargo para cada estructura se debe analizar en conjunto no solo la fabricación integrada, sino que además hay que estudiar el ahorro que implicaría en el montaje, ya que el incremento del coste por fabricar una estructura integrada debería de ser compensada por el ahorro de costes en las operaciones finales de montaje (Figura 1).





Figura 1. Evolución Costes Fabricación VS Costes Montaje

Pero una cuestión que debe quedar bien claro es que en el campo de R&T se ha de analizar, estudiar y desarrollar conceptos altamente integrados para que posteriormente y según necesidades se defina la máxima integración optima sin tener limitaciones tecnológicas. En este aspecto se ha desarrollado en conjunto con Airbus este trabajo de intentar buscar una integración que no penalice excesivamente la fabricación integrada del componente buscando reducir Costes Recurrentes (RC) como No Recurrentes (NRC).

2. ETAPAS DEL TRABAJO

El concepto llamado en este trabajo de Diffusion Bonding puede llevar a confusión del usado en termoplásticos. En el tema de termoestables, el concepto es algo diferente y la idea es que como la preparación superficial previo a un encolado estructural requiere un control muy exhaustivo del proceso y de los materiales a usar, y aún así muchas veces es difícil de detectar malas uniones, por qué no curar toda la pieza excepto aquella zona donde se requiera que este en fresco para hacer un cocurado y evitar tener que realizar la preparación superficial tan laboriosa. Por tanto se pensó en un proceso donde la pieza estaba totalmente curada en zonas donde no requiere una integración posterior y otra zona en fresco donde si habría contacto con otra estructura posterior en fresco y así considerar un proceso de cocurado simplificando considerablemente el utillaje necesario. Para llegar a buen término se dividió el trabajo en etapas sucesivas y que iban alimentándose unas a otras de forma secuencial.

- 1. ETAPA I. Caracterización del Proceso.
- 2. ETAPA II. Aplicación.
- 3. ETAPA III. Demostrador.
- 4.

2.1. ETAPA I. Caracterización del Proceso.

La primera actividad que se planteo fue ver como éramos capaces de controlar el proceso y su influencia en las propiedades mecánicas. Para ello se decidió usar un material sobradamente conocido como era el AS4/8552, y fabricar varios paneles donde se pasara de un nivel de curado inferior al 20% a un nivel de curado superior al 90%. Posteriormente y una vez obtenido los parámetros del proceso proceder a fabricar y



ensayar los paneles para ver la influencia en las propiedades mecánicas. Se diseñó un útil específico para el uso en la prensa de platos calientes disponible en la FIDAMC.

Se fabricaron diferentes paneles para ver la influencia del espesor como de la secuencia de capas. Se estudió tanto la zona sin curar como la zona curada y la transición entre ambas zonas. Con la estrategia definida y el utillaje empleado se consiguió el objetivo de tener dos zonas claramente separadas y además una zona de transición pequeña. Una vez obtenido el control del proceso se analizó por ensayos mecánicos si existía alguna influencia en las propiedades mecánicas.

Los ensayos realizados fueron ILSS y IPSS. Dichos valores demostrarón que no existe variación ni influencia en las propiedades mecánicas del laminado entre las tres zonas ensayadas, para ensayos realizados a RT. Todo este trabajo quedo reflejado en la referencia 1.

2.2. ETAPA II. Aplicaciones.

Una vez demostrado la viabilidad del proceso se estudió las posibles aplicaciones que pudieran tener mayor interés. Se centraron en dos geometrías muy claras y de gran interés en la industria aeronáutica. Larguerillos en T, típicas para revestimientos de estructuras sustentadoras, y larguerillos en omega altamente utilizados en secciones de fuselaje. Después de varias simulaciones en Mark-Mentat se llegó a una configuración ideal del útil, diseñándose de acuerdo al trabajo desarrollado en las referencias 2 a 7. El proceso de fabricación en el caso del larguerillo en T, para obtener todo curado excepto el pie fue el indicado en la figura 2.



Figura 2. Etapas del Proceso Diffusion Bonding.

Se volvieron a tomar muestras para asegurarse antes de la integración que estábamos entre los valores objetivos. Posteriormente se realizó la integración del larguerillo en una piel en fresco. Despues del desmoldeo, se recanteo, se inspecciono por ultrasonidos y se corto para analizar la interface. Ni en la inspección por ultrasonidos ni en el corte posterior por macrografías revelo ninguna diferencia con respecto a un proceso cocurado.





Figura 3 Detalle del Rowing larguerillo en T.

Analogamente se hizo para una geometria en omega, estudiandose primeramente la geometria óptima del diseño del útil, y se fabricó de acuerdo a los resultados obtenidos en la referencia 8. Los valores obtenidos en el proceso del nivel de curado, tanto a nivel larguerillo en T como omega se indica en la figura 4.



Figura 4. Zonas de medida del nivel de curado y su valor.

Análogamente al larguerillo en T se integró con una piel en fresco y se cortó para obtener micrografías (Figura 5). Como se puede observar y análogamente a los larguerillos en T, no se observaron diferencias con el proceso de cocurado.





Figura 5. Detalle Rowing larguerillo en Omega

2.3. ETAPA III. Demostrador.

La última etapa que se desarrolló en este programa fue la aplicación a escala de un gran demostrador. Para ello se utilizó un fuselaje one shot, full-barrel. Se introdujeron 2 omegas fabricadas por diffusion bonding e integradas en un barril de un total de 36 omegas cocuradas con la piel en fresco (Figura 6). En una de las omegas se puso rowing mientras que en la otra se probó la posibilidad de eliminarlo (Figura 7).



Figura 6. Demostrador





Figura 7.Detalle del radio con y sin Rowing.

En las figuras anteriores se puede apreciar que las omegas por diffusion bonding se comportan analogamente a las omegas en fresco, necesitando como estas ultimas el rowing en el radio.

3. CONCLUSIONES.

A la vista de los resultados obtenidos en el desarrollo de este proyecto se puede llegar a la conclusión de que es posible conseguir piezas por difusión bonding, donde una parte está totalmente curada y otra en fresco para integrarla posteriormente en un proceso de cocurado. Las ventajas más importantes a esta nueva integración son:

- Simplificación del útil de integración.
- Nuevas posibilidades de cocurado.
- Mejora en la manipulación.
- No necesita ni preparación superficial ni adhesivo, al ser cocurado.
- Mejores tolerancias de fabricación.
- Reducir ciclos de autoclave.

Los principales inconvenientes a tener en cuenta son:

- Incrementa el lead time.
- Requiere utillaje calefactado.

REFERENCIAS

- 1. FI-MOF- AO-00-TR-0001-10-01 "MODEF. Semi-cured panels out of autoclave" (2010).
- 2. FI-MOF- AO-02-TR-0003-11-0 "Curing simulation of the diffusion bonding process" (2011).
- 3. FI-MOF- AO-02-TR-0004-11-0 "Tooling design" (2011).
- 4. FI-MOF- AO-00-TR-0001-12-1 "MODEF. Panels with partial curing in autoclave" (2011).
- 5. FI-MOF- AO-00-TR-0002-12-2.V2 "Diffusion Bonding" (2012).
- 6. X53RP14076520 "TP 141. Diffusion Bonding" (2012).
- 7. PT-2013-41.1_TR-01 "Diffusion Bonding 2013 Simulations" (2012).
- PT-2014-23-TR-01 "Diffusion Bonding 2014 Omega simulations report" (2014).





Optimización del Utillaje para Piezas de Materiales Compuestos

<u>A. Mazarro¹</u>, A. García², P. Nogueroles³

1. Departamento Proyectos II Pre-impregnados, FIDAMC, Getafe, España.

2. Departamento de Utillaje y Fabricación, FIDAMC, Getafe, España.

3. Process Industralization, AGI, Getafe, España.

Alberto.Mazarro@fidamc.es

RESUMEN

Este proyecto estudia la optimización del proceso de fabricación de una parte compleja de material compuesto para tratar de reducir sus costes.

Por un lado se ha tratado de simular el efecto "springback" que se produce en los procesos de curado para prever soluciones y reducir retrabajados y correcciones en piezas finales y ensamblajes.

Por otra parte se ha tratado de simular el comportamiento térmico del conjunto utillajepieza durante el ciclo de autoclave para poder optimizar la distribución de temperaturas y ahorrar en costes energéticos y ecológicos.

Todo el proceso se ha llevado a cabo junto al diseño y fabricación de una pieza representativa (panel curvado y rigidizado con larguerillos) así como un utillaje con un innovativo sistema que permite ligeros cambios en la geometría/curvatura pudiendo así corregir de antemano defectos previstos.

Las conclusiones obtenidas se refieren a ahorros en tiempos de fabricación, correcciones y montajes, así como reducción de los mismos en ciclos de autoclave con consiguientes ahorros energéticos y emisiones de CO_2 .

PALABRAS CLAVE: Utillaje, simulación, autoclave.

1. INTRODUCCIÓN

Partiendo del análisis del modo actual de trabajo para la fabricación de piezas aeronáuticas, se busca mejorar aspectos relacionados sobre todo con el utillaje y proceso de curado de materiales de fibra de carbono.

Actualmente es habitual encontrar piezas con curvatura y rigidizadas fabricadas de materiales compuestos curándolas sobre un utillaje sometiendo el conjunto a un ciclo de curado en autoclave. El utillaje juega un papel importante al influir en valores de vacío, estanqueidad, comportamiento de la capa o material en contacto, diferencias de expansión térmica que hay que tener en cuenta durante todo el proceso y en la propia



definición y diseño del útil.

La falta de consideración de estos parámetros tiene como consecuencias deformaciones en las piezas, zonas precargadas, roturas e incremento de costes en montajes finales.

1.1 Estado del arte

Independientemente de la complejidad de la pieza a fabricar, lo habitual para piezas de material compuesto son estos tipos de utillaje:

- Útil hembra: bueno para secciones abiertas, da buen acabado superficial y tiene bajas tensiones en el curado
- Útil macho: peor acabado superficial (o necesidad de pisas) y necesita un cuidado diseño para tener en cuenta el desmoldeo de la pieza.

Con respecto a los materiales usados para construir el utillaje, además de su facilidad de uso, se busca sobre todo que sus coeficientes de expansión térmica sean lo más similares al de los compuestos de fibra de carbono. El Invar, a pesar de su alto coste, cumple con creces esos requerimientos, según Re-Steel [1].

A veces se recurre a utillaje en el que la parte en contacto con la pieza final (carbono) sea de Invar y la estructura que soporta esa parte esté fabricada en otro material más barato. Al ser así se requiere que debido a las distintas dilataciones, la parte soportante permita ciertos deslizamientos de la otra, con un importante aumento de la complejidad de diseño.

2. DISEÑO Y FABRICACIÓN DEL ÚTIL

Los requerimientos que se intentan cumplir para el utillaje en este proyecto son:

- Que permita la fabricación de un panel rigidizado tipo fuselaje de 2x1m
- Que sea lo suficientemente rígido y preciso
- Que resista las condiciones típicas de ciclos de autoclave (180°C y 7 bares)
- Coeficiente Térmico de Expansión (CTE) cercano al del material compuesto
- Durabilidad garantizada para un gran número de ciclos
- Ligero en masa para poder realizar un calentamiento rápido
- Fácil de transportar y manejar
- Fácil de modificar y reparar

Todo esto llevó a que se optase por un utillaje en el que tanto la placa principal como la estructura soportante son de Invar. Además para permitir cierto grado de libertad entre sendas partes y además permitir cierta variación en la geometría, la interfaz entre ambas se ideó a modo de tensores. Este sistema además minimiza las posibles influencias de una parte con respecto a la otra tanto en deformaciones por dilataciones como en transmisión de temperaturas.

Para controlar perfectamente la geometría de la placa principal, se ideó un sistema de plantillas removibles que además pueden ayudar al soporte de la misma en caso de que se necesite más rigidez (p.e. encintado automático sobre el propio útil). Además, estas sirven de guías y topes para mediante el accionado de los tensores llegar a la geometría definitiva y son fácilmente remecanizables o intercambiables en caso de necesitarlas





como guía para pequeños cambios en la curvatura final.

Fig. 1. Diseño conceptual del útil y fabricación

3. SIMULACIONES

Las simulaciones reseñadas se han realizado mediante el software PAN-Distortion 2013 y SYSPLY. La primera de ellas trató de someter al útil aislado a un ciclo de autoclave típico (esto es alcanzar temperaturas de unos 180°C y un vacío de unos 600 mm Hg y presión de 90 psig). Esta reveló que el máximo desplazamiento de un punto del útil rondaría los 0,35mm (0,3mm en dirección longitudinal; 0,2mm en transversal y 0,1 en vertical). Más importante en la simulación térmica, dado que el curado del material compuesto ocurre a una cierta temperatura, fue comprobar que esta a lo largo del ciclo tiene una distribución muy uniforme en el tiempo, con diferencias de apenas 0,5°C en todo el útil en un momento determinado. Además se realizó una comprobación empírica de esto sometiendo al útil a un ciclo real y registrando temperaturas con 14 termopares distribuidos en su superficie.





Fig. 2. Temperatura(°C) vs Tiempo (h:mm) - Útil en autoclave

Con respecto a la pieza, para la simulación del "springback" (deformación de la pieza de carbono) primero hubo que seleccionar y caracterizar perfectamente el material con el que se iba a trabajar: HEXPLY M21/34%/194/T800S-24K según Hexcel [2]. Después, se recurrió a piezas de dimensiones menores a la definitiva para poder realizar ajustes y comparar resultados fabricando especímenes reales. Se fabricaron varios de unas dimensiones aproximadas de 500x500mm y en algunos se diseñó un laminado con distribución no simétrica de capas forzando así artificialmente una deformación en la pieza.



Fig. 3. Simulación y fabricación de especímenes

Tras comprobar paralelismos de comportamiento entre las simulaciones y los diferentes especímenes simétricos y no simétricos, se procedió a la simulación de la pieza final. Un panel de 2x1m de catorce capas (+/-/0/90/0/90/-/+)S rigidizado con dos larguerillos en "T" y tres con sección de omega. Estos últimos a partir de laminados de 11 capas (+/-/0/090/0/90/0/0/-/+), al igual que las "Ls" con las que se forman las "Ts".



•Panel: 2x1m, 14 plies (45/-45/90/0/90/-45/45/45/-45/90/0/90/-45/45) + Stiffeners

Fig. 4. Simulación deformación pieza final

A pesar de que cuantitativamente los resultados teóricos obtenidos no son muy precisos (en torno al doble que los reales), cualitativamente si describen con bastante exactitud el comportamiento de la pieza y nos dan una idea aproximada de cómo se deformará.

Tras la fabricación real de la pieza se comprueba que el comportamiento es el esperado, aunque habría que seguir haciendo algunos ajustes en la simulación. No obstante, dado que las características del utillaje lo permiten, se podría jugar con los ajustes para conseguir la pieza perfecta en una o dos ejecuciones más.

3. CONCLUSIONES

El tener en cuenta y buscar un bajo coeficiente de expansión térmica del útil ahorra problemas al evitar tensiones en las capas en contacto con él durante el ciclo de curado. También el que la placa que hace de molde esté un tanto aislada del resto del útil evita influencias de la inercia térmica permitiendo calentamiento y enfriamiento mucho más uniforme y rápido reduciendo tiempos de estabilización. La normativa suele admitir rampas de subida de temperatura de 0,5 a 3°C por minuto. Para llegar a 180°C la optimización de esta puede reducirse de unas cinco horas a menos de una.

A pesar de que este tipo de utillaje puede necesitar algo más de tiempo de desarrollado y fabricación, normalmente su masa será un 15-30% menor al de un utillaje más convencional, por lo que su precio no debe diferenciarse mucho.

Además, esta filosofía de trabajo reduce tiempos de retrabajado en partes finales y ensamblaje de conjuntos, así como ciclos de autoclave más cortos, aunque los ahorros serán siempre dependientes de cómo sean las series a fabricar.



También a tener en cuenta y como consecuencia de la reducción de tiempos de uso de autoclaves (muy costosos energéticamente) y de tiempos de retrabajado en general, se pueden llegar a conseguir importantes ahorros energéticos y de emisiones de CO₂.

AGRADECIMIENTOS

El proyecto de optimización de utillaje para Piezas de materiales compuestos, también conocido como OPTOCOM, ha sido un proyecto desarrollado en el centro tecnológico FIDAMC dentro del 7º Programa Marco durante un periodo de 18 meses durante los años 2013 y 2014. Los autores desean agradecer la colaboración de INMAPA en cuestiones de diseño y fabricación de utillaje y de CTAG en referencia a las simulaciones y caracterización de materiales.

REFERENCIAS

- 1. RE-STEEL [en linea]. Actualizada: 2013. Disponible en: <u>http://www.re-steel.com/invar/invar-36</u>
- 2. HEXCEL [en línea]. Actualizada: marzo 2010. Disponible en: http://www.hexcel.com/Resources/DataSheets/Prepreg-Data-Sheets/M21_global.pdf



363

Automatización del proceso de fabricación de cuadernas en materiales pre-impregnados

M. del Arco¹, F. J. Chamorro¹, R. Pinillos², V. García³

1. Departamento de Proyectos II: Pre-impregnados, FIDAMC, Getafe, España.

2. Jigs & Tools + Techn.Syst, AIRBUS, Illescas, España.

3. Component Process Barrels, AIRBUS, Illescas, España.

mario.delarco@fidamc.es

RESUMEN

El presente proyecto de investigación tiene como objetivo obtener un proceso automatizado de fabricación de cuadernas centrado en materiales pre-impregnados unidireccionales. Las actividades del proyecto se han focalizado en el estudio de los procesos de laminado, conformado y curado de cuadernas de forma de fuselaje trasero, con sección en C, de espesor constante y con radios complejos. Para ello, se han llevado a cabo diferentes ensayos de estrategia de encintado automático, conformado en prensa y curado en autoclave con bolsa de vacío. Finalmente, se ha demostrado la capacidad de fabricar cuadernas de contorno de buena calidad con un proceso automático y repetitivo.

PALABRAS CLAVE: materiales pre-impregnados, automatización, cuadernas, conformado en prensa

1. INTRODUCCIÓN

En una estructura típica semi-monocasco de un avión comercial con un tubo único de pared delgada, las cuadernas son elementos de rigidización transversales que se utilizan para soportar algunas de las cargas a las que está sometida la estructura del avión: mantienen la forma del tubo en torsión, soportan cargas concentradas y estabilizan los larguerillos a pandeo. Las cuadernas, en general, no reciben cargas muy elevadas, a excepción de las que soportan cargas concentradas, que están reforzadas y que se denominan cuadernas de carga, el resto, que son la mayoría, se conocen como cuadernas de forma o de contorno porque tienen como misión mantener la forma del fuselaje.[1]

En la industria aeronáutica actual, los tipos de cuadernas que se emplean en función de su método de fabricación se pueden clasificar en tres grupos:

- Cuadernas metálicas: son ampliamente utilizadas en aeronáutica desde los inicios de la aviación comercial hasta nuestros días. Las técnicas de producción de componentes metálicos son conocidas, por tanto, desde hace décadas y esto permite que puedan obtenerse cadencias de producción elevadas con un coste razonable.
- Cuadernas de fibra de carbono por infusión: fabricadas mediante procesos de



infusión de resina, con procesos RTM (Resin Transfer Moulding) o LRI (Liquid Resin Infusion), son procesos que permiten obtener geometrías complejas con gran curvatura, como son las cuadernas y con costes relativamente bajos, como en el caso del LRI, pero actualmente son procesos poco automatizables por lo que requieren de mucha mano de obra para fabricaciones en grandes series.

 Cuadernas en materiales pre-impregnados: existen cuadernas fabricadas con pre-impregnados de fibra de carbono en secciones de fuselaje trasero pero con procesos de laminado y conformado manuales para poder adaptarse a geometrías de curvatura elevada.

Los ensayos llevados a cabo en este trabajo se han centrado en la fabricación de cuadernas de forma para fuselaje trasero en fibra de carbono unidireccional preimpregnada, con el objetivo de conseguir un proceso automatizado que en la actualidad no existe. Este proceso se genera para que en un desarrollo futuro pueda industrializarse y alcanzar ratios de producción y costes que sean competitivos frente a los procesos de fabricación en materiales metálicos y que a su vez permitan reducir el peso del avión sin comprometer sus requerimientos estructurales.

Además de la meta de automatización de un proceso de fabricación que pueda implicar en un futuro una reducción de costes y tiempos, se tienen como objetivo la optimización de procesos de fabricación ya conocidos en el campo de los materiales compuestos como el laminado automático o el conformado en prensa, que requieren de una reevaluación de soluciones de diseño convencional y de técnicas de fabricación en búsqueda de soluciones alternativas más eficientes.

2. DESARROLLO DE LOS TRABAJOS

El desarrollo del proceso de fabricación se centra en la geometría de una cuaderna con sección en C, con doble radio de curvatura y con un espesor de 2,5 mm, representativa de una sección de fuselaje trasero de un avión de pasillo único. A continuación, en la Fig. 1 se muestra una imagen general de la cuaderna con la que se va a trabajar,



Fig. 1: Vista general de la cuaderna



Las actividades sobre las que se va a trabajar en busca de un proceso automatizado son el encintado y el conformado de laminados de fibra de carbono, que son la pre-forma de la cuaderna definitiva. Además se van a buscar nuevas soluciones relacionadas con el proceso de curado en autoclave que puedan facilitar operaciones posteriores de montaje de la pieza en la estructura del avión y que sean interesantes desde el punto de vista de calidad de la pieza obtenida. En la Fig. 2 se muestra un esquema del plan de ensayos que se ha llevado a cabo y los principales puntos sobre los que se ha trabajado en cada caso.



Fig. 2: Plan de ensayos

Se comienza, por tanto, con las pruebas de encintado de pre-formas de cuadernas en plano, se ensayan dos tipos de procesos de laminado automático, ATL (Automated Tape Lay-up y FP (automated Fiber Placement), cada uno de ellos tiene ventajas e inconvenientes. En el primero de ellos se consiguen velocidades de encintado más rápidas y, en principio, es más adecuado para encintados en plano como este caso, pero se trabaja con formato de material de mayor anchura lo que implica que se desperdicie más material. En FP sucede al contrario la velocidad de encintado es menor pero se desperdicia menos material, hay menos "scrap". Se obtienen laminados con los dos métodos para ver cuál es su adaptación a la geometría necesaria de conformado y al utillaje empleado tanto en el proceso de conformado como en el curado.





Una vez que se cuenta con las pre-formas laminadas en plano el siguiente objetivo es ser capaces de obtener una pre-forma en C conformada con la geometría y la calidad adecuadas. En un primer momento, se realizan pruebas de conformado mediante hot-forming. Este proceso consiste en un conformado con calentamiento del laminado en plano hasta alcanzar una temperatura adecuada para ser doblado, que va a variar en función del material. El conformado se produce gracias a una membrana flexible que va a doblar el laminado ayudada por el vacío que se produce en una cámara cerrada específicamente para ello. El laminado se dobla para adaptarse a un útil y copiar su forma. Para ello, se ha fabricado un útil macho con la geometría de la cuaderna con una espuma tipo foam reforzada con fibra de vidrío. Este es un proceso ampliamente usado y conocido en materiales compuestos, es apropiado para espesores de laminado delgados, en geometrías de sección constante y con poca curvatura. En este caso el laminado es de espesor delgado y constante pero con gran curvatura, por lo que al finalizar el conformado se observan arrugas en el laminado que invalidan el proceso.



Fig. 4: Esquema del proceso conformado en hot forming

Ya que en los procesos de hot-forming no se obtuvo un resultado positivo, el siguiente paso es realizar ensayos de conformado mediante prensa. Para llevar a cabo los conformados en prensa es necesario el diseño y la fabricación de un utillaje específico de aluminio que consiste en 4 módulos laterales y dos módulos centrales como se muestra en la Fig. 5, donde se puede ver un esquema del conformado en prensa partiendo de un laminado plano y obteniendo una pre-forma en C. En la prensa el conformado se produce gracias al movimiento del laminado entre módulos metálicos, manteniendo la holgura de los módulos constante durante el proceso, lo que permite el movimiento de las capas en el plano del laminado pero lo restringen en direcciones fuera del plano, por ello es un proceso apropiado para geometrías complejas, ya que evita que aparezcan arrugas fuera del plano del laminado.





Fig. 5: Esquema de conformado en prensa

Los resultados obtenidos con este proceso son muy satisfactorios, las preformas no presentan arrugas ni ondulaciones significativas, por lo que a partir de ellas se van a realizar varias pruebas de curado en autoclave con el fin de evaluar la defectología de las piezas una vez curadas, así como para poder realizar un análisis dimensional de las mismas chequeando si cumplen los criterios de fabricación de materiales compuestos no metálicos de Airbus. Para ello se ha fabricado un utillaje de aluminio tipo macho sobre el que se va a colocar la pre-forma conformada en C y sobre el que se va a realizar la bolsa de vacío. En la Fig. 6 se muestra un gráfico resumen de la desviación de los espesores medidos en las diferentes cuadernas curadas respecto al espesor nominal del laminado curado, 2,5 mm. Se observa como todos los puntos, excepto 3, están dentro de los límites de desviación correspondientes a este espesor +/-9%.



Fig. 6: desviación de espesores respecto al espesor nominal

Además, durante los procesos de curado se han llevado a cabo varias pruebas con diferentes configuraciones de bolsa de vacío, en estas pruebas se están buscando soluciones alternativas a bolsas de vacío tradicionales que permitan ahorrar tiempo o incluso evitar operaciones finales o de montaje en la pieza una vez que ha salido del



autoclave. Se ha trabajado en dos alternativas, por un lado, obtener una pieza con un buen acabado superficial, uniforme, sin marcas ocasionadas durante el ciclo de autoclave, es un requerimiento que viene dado para facilitar las operaciones de montaje posteriores para unir la cuaderna al revestimiento del fuselaje. Por otro lado, se han probado varias soluciones para obtener una cuaderna con forma neta tras el curado, haciendo un corte de la preforma después del conformado y utilizando retenedores específicos durante el curado que hagan que el laminado no pierda su geometría, con esto se pretende evitar o minimizar el proceso de recanteo habitual en las piezas de fibra de carbono tras el curado en autoclave.

3. CONCLUSIONES

Con el presente trabajo, se ha demostrado la capacidad de fabricar una cuaderna de contorno de gran curvatura, en material pre-impregnado de fibra de carbono con un proceso automatizado que se basa en el laminado automático mediante ATL o FP, el conformado en prensa y el curado en autoclave.

Las cuadernas obtenidas con este proceso se han inspeccionado mediante ultrasonidos sin encontrarse defectos en ellas, además se ha realizado una inspección dimensional en cada uno de los especímenes curados en el autoclave controlando que los espesores obtenidos están dentro de los requerimientos establecidos en la normativa de fabricación de materiales compuestos.

Por otra parte, en el proceso de curado se han probado soluciones alternativas para conseguir un buen acabado superficial de la pieza obteniéndose un buen resultado y además se han ensayado varias alternativas para conseguir una cuaderna con forma neta tras salir del autoclave. Los resultados en este sentido son positivos y se debe evaluar en un futuro la conveniencia de un corte de la preforma en C previo al curado en vez de uno posterior que requiere la aplicación de sellante, también se debe valorar la posible optimización del proceso de conformado para obtener preformas con una forma en neto a partir de él.

Así mismo, el siguiente paso para el desarrollo del proceso de fabricación de cuadernas es el análisis del proceso en conjunto, teniendo en cuenta laminado, conformado, bolsa de vacío, curado, etc. y el estudio de una línea de fabricación en la que se consigan automatizar, por ejemplo, los movimientos de las pre-formas de laminado, ya sea en plano o ya conformados. De cara a futuros ensayos se van a estudiar nuevas soluciones para bolsas de vacío, en concreto los conceptos de bolsas reutilizables y pre-formables, ya que pueden reducir sensiblemente tiempos y costes de fabricación durante el proceso de curado.

REFERENCIAS

1. RODRIGO MARTINEZ-VAL PEÑALOSA. Cálculo de aviones (UPM)



Multiscale dual phase flow in vacuum infusion

J. Vila¹, <u>C. González</u>^{1,2}, F. Sket¹, J. LLorca^{1,2}
1. IMDEA MATERIALES, Madrid, España.
2. Departamento de Ciencia de Materiales, Universidad Politécnica de Madrid. <u>c.gonzalez@upm.es</u>

RESUMEN

The present paper examines the fabric compaction phenomena occurring during fluid infusion in VARI (vacuum infusion) as a consequence of the stress transfer between the infused fluid and the fabric preform. This stress transfer mechanisms leads to a significant thickness change during processing. The panel thickness evolution during the process was measured using the three dimensional digital image correlation technique in a set of detailed vacuum infusion experiments using corn syrup blends as the viscous fluid infiltrated through an E-glass plain weave preform. Micro scale flow is also analyzed by detailed X-ray tomography inspections during the infusion of single E-glass tows. The strategy showed the ability to track the fluid flow propagation mechanisms at the microscale as a competition between viscous and capillary forces.

PALABRAS CLAVE: vacuum infusion, X-ray tomography, fluid flow.

1. INTRODUCCIÓN

The use of liquid moulding technologies as resin transfer molding (RTM) and vacuum resin infusion (VARI) for the manufacturing of complex composite parts is totally widespread in many industries as aerospace, automotive, sports and energy. Resin is infiltrated in the dry fiber preform using a pressure gradient between the inlet and outlet gates, filling the free space between the fibers to produce the final composite part [1-3]. However, a major drawback in liquid moulding technologies is related with the generation of voids and air entrapments during material processing that leads to well known detrimental effects on their mechanical performance. Macro defects results from dry or poorly impregnated regions that appear when the resin flow reach the outlet gate prior to complete the filling stage and are considered the result of a bad distribution strategy of the injection/infusion/venting ports. Even if the part has been completely resin filled, voids can be generated in the material due to the inhomogeneous fluid flow propagation caused by the dual scale porosity of the textile preform. Standard reinforcements used in composite manufacturing are produced by weaving tows containing thousands of fibers forming specific fabric architectures as in woven, noncrimp, stitched fabrics, etc, which results in a clear two-scale porosity level. The initial free spaces in between individual fibers and between adjacent tows are considered, respectively, micro and macroscale porosity. As a result, a viscous flow dominated by the resin pressure gradient is facilitated through the high permeability channels between adjacent fiber tows while tow impregnation perpendicular to the fiber is mainly driven



by capillary forces. This dual-scale flow (micro- macro) is responsible of the generation of voids in composite materials by the direct competition between viscous and capillary forces In this work, we present a experimental multiscale study for the analysis of resin flow during vacuum infusion to understand the behavior of a dry fabric preform at both micro and macroscale. To this end, standard scale infusion experiments were carried out to track the flow front evolution at the macroscale while detailed X-ray analysis at the microlevel were used to ascertain the effect of capillary forces in the generation and transport of voids and air entrapments.



Fig 1. a) Experimental set-up with the digital image correlation system to measure fabric compaction during infusion, b) Displacement field $\Delta h(x, t)$ within the AOI for the different infusion times.

2. MATERIALS AND EXPERIMENTS

2.1 Macroscale vacuum infusion experiments

Vacuum infusion experiments were carried-out to study the compaction phenomena occurring during the infusion of a fluid through an eight ply E-glass plain woven fabric [4]. Fabric strips of L=250mm and B=80mm were first cut and then placed on an PMMA tool surface previously coated with a release agent using a $[0]_8$ and $[0]_4$ lay-up configurations. The fiber preform was covered a standard vacuum bag (5µm NBF-540-LFT) and the whole set sealed with standard tacky tape (LTT-90B). Resin inlet and outlet were connected to a 12mm diameter rigid tube to the fluid pot and vacuum pump, respectively. blend of corn syrup with water at a typical concentration of $\approx 70\% \approx 30\%$ was used as infusion fluid in the experiments. The corn syrup blends were first degassed for 20 minutes using a vacuum container immediately before the experiments took place. The pressure gradient through the flow propagation direction was monitored with three pressure transducers (Omega PX61V0-100AV) equally distributed over the length of the infusion strip at 25, 50 and 75% of its length. The transducers were inserted in the mould through specific cylindrical cavities machined on it, Figure 1a). The outlet vacuum was controlled by a screw-driven valve regulator (TESCOM DV) while a pressure transducer (HBM P8AP) was used to monitor the current vacuum pump pressure applied in each of the experiments. The displacement field due to fabric compaction, $\Delta h(x,t)$ in Figure 1, was obtained by means of the digital image correlation technique, DIC3D (from Correlated Solutions Inc.). To this end, the vacuum side of the


experiment was first spraved with white paint followed by the dispersion of black dots to create the speckle required for the displacement correlation. Two digital cameras were placed close to the experiments as appears in Figure 1a). High resolution images (29Mpx) were acquired by the two digital cameras at a rate of 1 image per six seconds. The digital image correlation was performed only over an specific area of interest (AOI) of $L_{AOI}=0.21$ m and $B_{AOI}=0.01$ m. The individual particle position is tracked by the system over the area of interest (AOI) in the test and this information is used to obtain the three dimensional displacement field in the vacuum side. As soon as the fluid enters into the bag, a slight decrease of the local thickness is produced which is usually attributed to fluid lubrication effects at the flow front position. Afterwards, a monotonic increase of the thickness is observed and this phenomenon is associated with the stress transfer mechanisms between the fiber bed and the infusion fluid. The external load initially supported by the fiber bed skeleton is now transferred to the fluid pressure producing a spring-back effect with the subsequent increase of the fabric thickness which is detected by the digital image correlation system, Figure 2b). Very interestingly, the digital image correlation system is able to capture the plain woven fabric roughness (≈5mm tow width) and small vacuum bag profile undulations around the mid-line are clearly observed, Figure 2a). The displacement profile time evolution is monotonic until the fluid front reaches the outlet gate and the total saturation of the fabric is produced being the larger displacement observed at the inlet gate of the infusion experiment.



Fig 2. a) Bag displacement profile for the $[0]_8$ infusion experiments and different infusion times, b) Time evolution of the bag displacements at fixed positions in the infusion length.

2.1 Microscale vacuum infusion experiments

The micro flow on individual parallel fiber tows was tracked using X-ray computed tomography. To this end, a specific device was designed to allow an easy tow impregnation driven by vacuum pressure while XCT scanning procedure is operating, Figure 3a). 2K individual tows were extracted from an E-glass ($15.7\pm2\mu$ m in diameter) plain woven fabric and placed in between two standard vacuum bag films (5μ m NBF-540-LFT) thermally sealed at the edges, Figure 3b). The inlet as well as the outlet were



connected with 0.8mm diameter syringe needles to the fluid reservoir and the vacuum pump, respectively. Tacky tape (LTT-90B) was employed as sealant to avoid vacuum leaks through the connections to the fixture. The fluid reservoir was constructed with the head of a syringe and modifying the piston to control the total volume delivered during the infusion. The infusion tow was encapsulated within a PMMA cylinder to protect the X-ray system against fluid spills without significant X-ray attenuation. The outlet was also constructed with the head of a syringe which is directly connected to the vacuum. The base of the system was manufactured with aluminum to provide the required stiffness and stability during the scanning rotation. The position of the flow front was efficiently controlled by blocking the piston movement of the reservoir syringe. When the vacuum pulls down the piston, the washer comes in contact with the syring stopping the fluid flow. The total amount of fluid delivered during the infusion can be controlled by step-by-step with the thread pitch.

Infusion experiments were performed at the tow level within PETRA III synchrotron radiation facility using the experimental set-up previously depicted. The propagation of the fluid was step-by-step controlled by the syringe piston of the fixture. Once the fluid front was located approximately at the middle of the tow and within the X-ray beam, the piston was blocked and the tomography acquisition time (\approx 120min) started, Figure 3b). Previous and subsequent XCT measurements were carried out at the same tow position to obtain reconstructions corresponding to the dry and fully impregnated conditions for comparison purposes. The macroscopic front flow had a tapering shape mainly due to the anisotropic permeability of the fiber bundle.



Fig 3. a) Sketch of tow infusion rotating fixture for X-ray tomography measurements, b) Detail of the infused tow and the flow front position. Detail of the fiber bundle: c) prior to the infusion, d) partially impregnated, e) fully impregnated.



Figure 3c) shows a cross section perpendicular to the bundle of the re-constructed volume partially impregnated where the different phases of the infusion, fibers, fluid and voids are clearly distinguished. It should be noted that the high resolution of the Xray tomography system allows the detailed reconstruction of individual glass fibers within the bundle while the differences between the fluid filled and dry regions are clearly evident. A nearly constant fiber volume fraction of $\pm 54\%$ was measured from the direct images taken a different sections along the tow which is a typical value achieved during vacuum infusion manufacturing. The fiber volume fraction was only locally disturbed when voids are dragged along the fiber direction as will be showed in the subsequent sections. The reconstructed volume, ≈ 0.75 mm in length, contained 753 slices perpendicular to the fiber tow and allowed a 3D detailed reconstruction of the front flow shape at the microscale level. The tomogram volume prior, during and after filling is reproduced in Figures 3c, d and e), respectively. The fluid is represented in navy blue while the internal tow void passing through the scanned volume is captured and represented in red color, Figure 2d). The local distribution of fibers within the tow is neither homogeneous, fibers are closely packed leaving empty spaces between them, nor parallel exhibiting convergent/divergent trajectories with significant twisting and meandering. As a result, flow progress through the bundle in an inhomogeneous manner in a kind of preferential channels in the fiber direction rather than the perpendicular and being this differences triggered by the permeability and capillary forces contrast between both directions. During the tow impregnation, bubbles resulting from minor air leaks at the needle inlet were pulled through the outlet gate of the experiment and were captured by the X-ray tomography system. These voids are generated by the small inhomogeneities of the tow velocity in the cross section of the fiber tow resulting in zones/channels were the fluid propagates faster in a kind of dual scale flow but, at the tow level. As a result of this intratow dual scale flow, elongated voids are formed, translating towards the tow direction, being sometimes, constrained by presence of two fiber convergent trajectories that can trap and arrest them in some cases, Figure 4a) and b). These voids can escape from the fiber trap when the pressure gradient is enough to force them to pass through the constraint capillary channel. The final transportation path depends on the different constraints, longitudinal and transversal, suffered by the void

towards the outlet gate.



Fig 4. a) X-ray tomogram of the impregnated yarn showing trapped voids and the flow front meniscus shape. Local fiber misalignment with convergent/divergent



trajectories were also noticeable, b) Sketch of the void transport mechanisms. 3. CONCLUSIONS

A set of detailed of uniaxial flow infusion experiments with corn syrup mixtures through an $[0]_8$ and $[0]_4$ E-glass plain woven preforms were carried out in order to understand the compaction phenomena. The digital image correlation system was used to account for the deformations induced by the stress transfer between the fiber preform and the infused fluid. The system used a set of images acquired during the experiments which allowed to approximate the three dimensional displacement field of the vacuum bag, and therefore, the fabric compaction displacement. The digital image correlation was demonstrated to be a robust non-contact measurement system to measure compaction displacement of the vacuum bag surface with a good accuracy level. Moreover, the system allowed to track the flow front assuming that the fabric saturation takes place when its thickness started to grow as a consequence of the stress transfer from the infused fluid. In addition, vacuum driven infusion experiments were carried out using single E-glass tows used to visualize the flow front shape at the microlevel and the void transport mechanisms by means of X-ray computed tomography. The Xray tomography study demonstrated the ability of the technique to track void generation and transport in liquid molding and can be a useful tool to study the void migration mechanisms in other important processes as out-of-autoclave prepregs.

AGRADECIMIENTOS

The experimental support of V. Martínez, J.L. Jiménez, M. de la Cruz and F. Sket is gratefully acknowledged. The authors kindly acknowledge the support of the Spanish Ministry of Economy and Competitiveness through the project MAT2012–37552.

REFERENCIAS

- 1. CORREIA, N., ROBITAILLE, F., LONG, A., RUDD, C., SIMACEK, P., ADVANI, S., (2005). Analysis of the vacuum infusion moulding process: I. analytical formulation. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 36, pp. 1645-1656.
- 2. SIMACEK, P., HEIDER, D., GILLESPIE, J. J., ADVANI, S., (2009). Post-filling flow in vacuum assisted resin transfer molding processes: Theoretical analysis. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 40, pp. 913-924.
- SIMACEK, P., EKSIK, O., HEIDER D, GILLESPIE, J. J., ADVANI, S., (2012). Experimental validation of post-filling flow in vacuum assisted resin transfer molding processes. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing 43, pp 370-380.
- VILÀ, J., GONZÁLEZ, C., LLORCA J. (2014), A level set approach for the analysis of flow and compaction during resin infusion in composite materials, Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 67, pp. 299-307.



Influencia de la cadencia del tiempo de exposición en las propiedades interlaminares de un compuesto curado mediante radiación ultravioleta

I. Tena¹, M. Sarrionandia¹, J. Aurrekoetxea¹, J. Torre²

 Departamento de Mecánica y Producción Industrial, Mondragon Unibertsitatea, Loramendi 4, 20500 Mondragón, España.
Irurena S.A., Ctra. de Tolosa s/n, 20730 Azpeitia. España. itena@mondragon.edu

RESUMEN

El presente trabajo expone los resultados preliminares sobre la influencia de la cadencia del tiempo de exposición en las propiedades interlaminares de un compuesto vidrio/poliéster curado mediante radiación ultravioleta. Se han analizado diferentes probetas fabricadas con el mismo tiempo total de curado, pero diferentes ciclos de inicio/parada. Se observa que las propiedades interlaminares del compuesto se ven afectadas por algunos tipos de ciclos de inicio/parada de exposición, reduciendo la resistencia interlaminar del material compuesto. Por otro lado, se ha conseguido fabricar un estratificado de 6 mm de espesor total en dos etapas con las mismas propiedades interlaminares que un laminado curado en *bulk*.

PALABRAS CLAVE: Curado UV, monitorizado, poliéster, fibra de vidrio, ILSS.

1. INTRODUCCIÓN

Los altos costes operacionales en combinación con la complejidad de los actuales procesos de fabricación han derivado en un uso industrial limitado de los materiales compuestos. Por ello, se está llevando a cabo un gran esfuerzo en torno a la búsqueda y desarrollo de rutas alternativas rentables para la fabricación de composites [1]. Dadas las ventajas como el bajo coste de equipamiento, el bajo consumo energético o el sencillo confinamiento y protección laboral han hecho del curado UV una técnica de curado alternativa muy extendida industrialmente. Resinas como las viniléster, epoxi y poliéster, formuladas en combinación con un fotoiniciador apropiado, pueden ser curadas en cuestión de minutos bajo la exposición de luz UV. El curado UV depende de la utilización de un sistema fotoiniciador que es capaz de absorber la energía de la radiación incidente y emplearla en convertir un monómero o un sistema prepolimérico en una red reticulada en cuestión de minutos [2], obteniendo características mecánicas similares a las curadas térmicamente. La matriz fotocurable, por tanto, suele estar formada por tres partes principales: la resina, el sistema fotoiniciador y los diferentes aditivos de la formulación. La fotopolimerización radicalaria es la más extendida en los fotoiniciadores del mercado, y se divide en 3 etapas [3]: la iniciación, la propagación y, la finalización. Por tanto, el proceso de curado depende de la absorción de la luz por



parte del fotoiniciador, por lo que aspectos como la dispersión, absorción o reflexión de la luz, junto con la presencia de la fibra, influyen directamente en todos los aspectos del curado. Otro de los aspectos clave es el tiempo de curado. Algunos procesos de fabricación de composites como el *ATL* (*Automated Tape Laying*) o el *AFP* (*Automated Fiber Placement*) requieren de varios ciclos de exposición ultravioleta para la obtención del producto final. Además, una de las vías para superar el límite de espesor propio de este tipo de curado (8-13 mm) [3], puede ser la del curado sucesivo de diferentes estratificados. En este tipo de procesos es clave conocer el comportamiento del material a sucesivos ciclos de inicio/parada de la reacción, analizando su influencia en las propiedades finales del compuesto.

Así, el presente trabajo expone los resultados preliminares sobre la influencia de la cadencia del tiempo de exposición en las propiedades interlaminares de un compuesto vidrio/poliéster curado mediante radiación ultravioleta. Se han analizado diferentes probetas de 3 mm de espesor fabricadas con el mismo tiempo total de curado, pero diferentes ciclos de inicio/parada. Por otro lado, se han analizado las propiedades interlaminares de un estratificado fabricado en dos etapas de 6 mm de espesor total comparándolas con un laminado curado en *bulk*.

2. MATERIALES, PROCESOS Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

2.1 Materiales

El material empleado en el presente estudio es un compuesto poliéster fotocurable reforzado con fibra de vidrio. Dicho refuerzo consisten en una banda de vidrio E cuasiunidireccional (el refuerzo contiene una pequeña cantidad de fibras a 90° para mantener la cohesión entre las fibras a 0°) con un gramaje de 300 g/m². La resina empleada es una poliéster insaturado suministrada por IRURENA S.A. con referencia FPC-7621 NA. Para la iniciación mediante radiación UV de dicha resina se ha utilizado un sistema fotoiniciador que consiste en una combinación de los fotoiniciadores Irgacure 819 e Irgacure 379. La fuente UV empleada es una fuente UV LED Phoseon FireFlex con una intensidad máxima regulable de 8 W/cm² (pico de intensidad localizado a 395 nm). La cantidad de bandas de fibra de vidrio escogida en el trabajo es de 12 capas para un espesor del compuesto de 3 mm, mientras que para el compuesto de 6 mm de espesor se usan 24 capas de refuerzo.

2.2 Ensayo y caracterización

Con el objetivo de analizar el proceso de curado se ha empleado un utillaje específico desarrollado por el Grupo de Investigación de Mondragon Unibertsitatea para controlar el proceso de curado. Todas las probetas fueron fabricadas mediante contacto a mano. Así, después de la impregnación de las fibras, las muestras no curadas se colocan en el utillaje de curado. La Figura 1 muestra una descripción de dicho utillaje, el cual permite gran versatilidad en cuanto a los parámetros de curado se refiere. El análisis de curado se realiza mediante el control de la resistividad eléctrica del material en la superficie no expuesta, siendo la más restrictiva ya que es la última zona de curar, debido a que la intensidad es menor tras atravesar el espesor de la probeta.





Fig. 1. Diagrama del utillaje para el análisis del curado.

Para el análisis de la influencia de la cadencia del tiempo de exposición en las propiedades interlaminares, se han fabricado las probetas descritas en la Tabla 1. Teniendo como referencia de comparación una probeta curada con una exposición continua, se han fabricado 3 tipos de probetas mediante ciclos de inicio/parada. Por otro lado, cogiendo como referencia los resultados obtenidos en un trabajo previo [4] del curado en *bulk* de 6 mm de espesor, se han fabricado 2 tipos de composite mediante estratificados en 2 etapas (3 mm + 3 mm), con tiempos de curado diferentes en el primer estratificado, pero con un tiempo de curado total igual para todas las probetas (Tabla 2). En ese trabajo se demostró que, en estas condiciones de exposición, en tiempos de curado por debajo de 20 s la cara no expuesta presenta un grado de curado bajo con respecto a la superficie irradiada. Así, se decide que el tiempo de curado de los primeros estratificados está por debajo 60 s.

Probeta	Espesor (mm)	Tipo de exposición	Tiempo de exposición (s)	Tiempo de proceso total (s)	Intensidad UV (W/cm ²)
1C	3	Continua	30	30	4
30D	3	Inicio/parada	5 s de exposición cada 30 s	180	4
60D	3	Inicio/parada	5 s de exposición cada 60 s	330	4
120D	3	Inicio/parada	5 s de exposición cada 120 s	630	4

Tabla 1. Probe	etas para el aná	lisis de la	influencia	de la	cadencia	del tiempo	de
	expos	ición - 3 1	nm de esp	esor.			

Probeta	Espesor (mm)	Tipo de Iaminado	Tiempo de exposición 1ª etapa (s)	Tiempo de exposición (s)	Intensidad UV (W/cm ²)
BULK	6	Bulk	-	240	1
ESTRAT-10s	6	Estratificado 2 etapas	10	240	1
ESTRAT-20s	6	Estratificado 2 etapas	20	240	1

Con el objetivo de determinar el efecto de las diferentes condiciones de curado en las probetas fabricadas, el método de ensayo elegido es la flexión en viga corta, *ILSS*



(*Interlaminar Shear Strength*) (ASTM D 2344), ya que el modo de fallo es dependiente de la matriz. De acuerdo con este método, la Figura 2 muestra las dimensiones de las probetas a ensayar: donde l es la longitud de la probeta; e, el espesor de la probeta; y, b es el ancho de la probeta. La distancia entre apoyos ha de ser cuatro veces el espesor.



Fig. 2. Geometría de ensayo y de las probetas - ILSS.

Todos los ensayos se realizaron a una velocidad de 1 mm/min con una célula de carga de 5 kN. En cada caso se ensayaron 5 probetas de cada tipo. Todas las probetas ensayadas a flexión se han inspeccionado en un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-5600LV para comprobar que la rotura es interlaminar. La resistencia interlaminar en flexión de viga corta se calcula mediante la siguiente ecuación:

$$F^{\rm sbs} = 0,75 \frac{P_{\rm m}}{b \cdot e} \tag{1}$$

donde, F^{sbs} es la resistencia interlaminar en viga corta (MPa); P_m es la carga máxima soportada (N); *b* es el ancho de la probeta (mm); y, *e* es el espesor de la probeta (mm).

3. RESULTADOS

La Figura 3 muestra los resultados de las mediciones de la resistividad del material durante el proceso de curado de las probetas de 3 mm. Se observa que aunque el tiempo de proceso total varía según el tipo de ciclo de inicio/parada, todas las probetas llegan a un valor de resistencia muy similar, lo que denota que el grado de curado de todas las probetas es equiparable (el tiempo de exposición en todas las probetas es el mismo y las condiciones de curado se han mantenido constantes).



Fig. 3. Mediciones de la resistencia eléctrica del material – 3 mm de espesor.



Por tanto, los posibles cambios en las propiedades interlaminares de las probetas serán consecuencia del proceso de curado. La Figura 4 muestra los resultados de *ILSS* de las probetas de 3 mm. Teniendo como referencia los valores de la probeta curada con exposición continua, se observa que los valores de resistencia interlaminar se mantienen constantes para las probetas curadas con paradas de hasta 60 s. En cambio, para las probetas fabricadas con paradas de 120 s, el valor de resistencia interlaminar se reduce considerablemente (alrededor de un 20%). Así, para las condiciones analizadas, la parada máxima entre ciclos de exposición debería estar en torno a un máximo de 60 s para asegurar unas propiedades de la matriz iguales a un curado continuo.



Fig. 4. Resultados de ILSS de las probetas de 3 mm de espesor.

La Figura 5 muestra los valores de resistencia interlaminar para las probetas fabricadas mediante estratificados. Teniendo como referencia los valores de *ILSS* de una probeta de 6 mm de espesor curada en *bulk*, no se observa una disminución de las propiedades interlaminares de las probetas con un primer ciclo de exposición de 10 s y 20 s. Por ello se deduce que la adhesión entre los dos estratificados de las diferentes probetas es adecuada, equiparándose a una probeta curada en *bulk*. Por otra parte, ninguna de las probetas curadas en 2 etapas ha fallado por la intercara de unión, lo que remarca la adecuada adhesión entre los diferentes estratificados.



Fig. 5. Resultados de ILSS de las probetas fabricadas en 2 etapas.

Finalmente, la Figura 6 muestra un caso de rotura interlaminar presente en todas las probetas ensayadas, corroborando que las diferencias entre las diferentes probetas se deben a las propiedades de la matriz, derivadas del propio proceso de curado.





Fig. 6. Caso de rotura interlaminar de una probeta ensayada.

4. CONCLUSIONES

Analizando los resultados previamente expuestos se obtienen las siguientes conclusiones:

- Teniendo como referencia los valores de la probeta curada con exposición continua, se observa que los valores de resistencia interlaminar se mantienen constantes para las probetas curadas con paradas de hasta 60 s. En cambio, para las probetas fabricadas con paradas de 120 s, el valor de resistencia interlaminar se reduce alrededor de un 20%.
- Las probetas con un primer ciclo de exposición de 10 s y 20 s presentan una adhesión entre los dos estratificados adecuada, equiparándose a una probeta curada en *bulk*. Ninguna de las probetas curadas en 2 etapas ha fallado por la intercara de unión y no se observa una disminución de las propiedades interlaminares comparándolas con los resultados de *ILSS* de una probeta de 6 mm de espesor curada en *bulk*.

AGRADECIMIENTOS

I. Tena agradece la beca predoctoral concedida por el Departamento de Educación del Gobierno Vasco (BFI 2011-228). Los autores quieren agradecer al Departamento de Industria del Gobierno Vasco la financiación del proyecto en el marco de GAITEK (PULTR-UV, 2011/0000540, 2012/0001110 y 2013/0000447).

REFERENCIAS

- 1. M.G. BADER. Selection of composite materials and manufacturing routes for costeffective performance. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2002; 33 (7); 913-934.
- 2. W. SHI, B. RANBY. UV curing of composites based on modified unsaturated polyester. *Journal of Applied Polymer Science*, 1994; 51 (6); 1129-1139.
- 3. A. ENDRUWEIT, M.S. JOHNSON, A.C. LONG. Curing of composite components ultraviolet radiation: A review. *Polymer Composites*, 2006; 27 (2).
- 4. I. TENA, M. SARRIONANDIA, J. AURREKOETXEA, J. TORRE. Selection of LED or conventional UV lamp based on the composite thickness. *Proceedings of the 16th European Conference on Composite Materials (ECCM16)*. Sevilla, 2014.



Influencia del ligante en la permeabilidad y la compactación en tejidos biaxiales de fibra de carbono

M. Baskaran, I. Ortiz de Mendibil, M. Mateos, L. Aretxabaleta, J. Aurrekoetxea Departamento de Mecánica y Producción Industrial, Mondragon Unibertsitatea, España.

RESUMEN

En el presente trabajo se ha caracterizado la influencia del ligante sobre la permeabilidad y la compresibilidad de un tejido biaxial. La permeabilidad se ha medido tanto en el plano como a través del espesor, utilizándose para ello dispositivos de medición en continuo que permiten obtener la permeabilidad en función del contenido en fibra, y a la vez se registra la fuerza de compresión. Se han realizado los ensayos para diferentes contenidos de ligante. Los resultados han demostrado que la presencia del ligante aumenta la permeabilidad en el plano mientras que la permeabilidad en espesor prácticamente no varía. Por otra parte, la fuerza de compactación aumenta con el contenido de ligante.

PALABRAS CLAVE: Permeabilidad, ligante, tejido multiaxial.

1. INTRODUCCIÓN

Hoy en día la industria de la automoción está apostando por la electrificación o el desarrollo de vehículos de combustión de menor consumo, siendo el aligeramiento una de la mayor prioridad y valor añadido. El empleo masivo de los materiales compuestos reforzados con fibra de carbono en los automóviles y vehículos industriales es una de las soluciones más apropiadas, ya que puede reducir el peso un 70% y la capacidad para disipar energía de impacto es 5 veces mayor que la de los metales.

Las piezas reforzados con fibra de carbono suelen fabricarse por procesos de moldeo por vía liquida (LCM). Hasta ahora, entre los procesos de moldeo por vía liquida, el *Resin Transfer Moulding* (RTM) es el proceso convencional que se está utilizando. En cambio, se ha podido ver que últimamente el interés industrial en los procesos de rápida impregnación está aumentando, entre los que destaca *Compression Resin Transfer Moulding* (CRTM).

En el CRTM, el molde está parcialmente cerrado durante la fase de inyección. El hueco que se genera entre la preforma y la parte superior del molde presenta una permeabilidad muy alta, lo que genera un cambio preferencial de flujo (Fig. 1b). Una vez que la cantidad de resina deseada se ha inyectado, se cierran los puntos de inyección y el molde comienza a cerrarse hasta conseguir el espesor final deseado (y por ende el contenido en fibra requerido). Durante este cierre total del molde, la resina es forzada a impregnar la preforma. Por lo tanto, en vez de fluir a través de la preforma en el plano



como en el RTM, el flujo es perpendicular al espesor.

En los procesos de rápida impregnación, al contrario de lo que sucede en el RTM convencional, la impregnación se da en la dirección del espesor (Fig. 1), reduciendo así el tiempo de impregnación en varios ordenes de magnitud.



Fig. 1: Direcciones de impregnación. a) RTM convencional b) CRTM.

La complejidad del flujo del CRTM (Fig. 1b) dificulta la optimización mediante vías experimentales, por lo que las herramientas de simulación son imprescindibles. Entre los parámetros de material necesarios para alimentar los modelos se encuentran la permeabilidad. Los ligantes (Binder) son adhesivos temporales que se utilizan para unir las telas entré si y dar consistencia a la preforma para posterior manipulación. Se ha detectado en la revisión de la bibliografía que la presencia del ligante puede modificar la permeabilidad [1].

En el presente trabajo se ha caracterizado la influencia del ligante sobre la permeabilidad de un tejido biaxial de fibra de carbono de 50k. La permeabilidad se ha medido tanto en el plano como a través del espesor, mediante dispositivos de medición continua que permiten obtener la permeabilidad en función del contenido en fibra. Se ha registrado la fuerza de compactación, permitiendo obtener la información sobre la compactación del tejido húmedo.

2. EXPERIMENTAL

2.1 Material

La fibra que se ha utilizado para realizar los ensayos es un tejido biaxial *Non-Crimp Fabric* (NCF) de fibra de carbono de 50k, referencia HPT 610 C090, siendo la orientación de la fibra de 0/90. El ligante en forma de polvo que se ha utilizado es una resina epoxy, referencia Araldite LT 3366 BD. Para la impregnación de los tejidos se utiliza un aceite de silicona, referencia Siameter 200 PMX, con una viscosidad a temperatura ambiente de 0,1 Pa·s.

2.2 Experimental

A fin de obtener la temperatura a la que el ligante empieza a fundir, se ha analizado su comportamiento térmico mediante ensayos dinámicos de calorimetría diferencial de barrido (DSC). La temperatura de inicio es 25 °C y se calienta hasta los 250 °C a 10 °C/min.



La permeabilidad del tejido se ha caracterizado para tres condiciones diferentes; sin ligante, con 10 g/m² y 20 g/m². Para obtener la matriz de permeabilidad, se han realizado los ensayos en tres direcciones; dos en el plano (urdimbre 0°, trama 90°) y una fuera del plano. En la tabla 1 se muestran las características de cada ensayo.

	Configuración	En e	l plano	Fuera de plano
		0°	90°	
Base	Tejido biaxial, $[0/90]_6$	Х	Х	Х
Lig.10 g/m ²	Base, 10 g/m ² ligante	Х	х	Х
Lig. _{20 g/m} ²	Base, 20 g/m ² ligante			х

Tabla 1: Material y ensayos de permeabilidad que se han realizado.

La metodología de ensayo empleada se basa en la propuesto por *Vila et al.* [2] para las medidas en el plano y en el de *Ouagne et al.* [3] para las medias fuera del plano. El fundamento del ensayo es para ambos casos el mismo (Fig. 2). Se ha colocado la preforma entre dos moldes rígidos. Una vez que el molde está cerrado con el espesor inicial se inyecta el aceite en el molde de manera que el frente de flujo vaya en la dirección deseada y se espera hasta que la preforma esté totalmente saturada. El cálculo de permeabilidad en dirección paralela al frente del flujo se basa en la ley de Darcy. Por lo que, controlando el gradiente de presión (se mide la caída de presión mediante dos sensores), la viscosidad del fluido (posterior medición en el viscosímetro) y la velocidad del frente del flujo (control de caudal mediante la inyectora), se obtiene el valor de la permeabilidad. Para cada condición se han repetido tres ensayos.





3. RESULTADOS

3.1 Selección de la temperatura de procesado del ligante

En la ficha técnica del fabricante aparecen datos a partir de los 140 °C, por lo que se ha tenido que complementar la caracterización con ensayos de DSC. Los resultados obtenidos muestran que el ligante empieza a fundir a 80 °C. Por lo tanto, se han hecho pruebas de calentamiento de ligante entre 80 °C y 180 °C. En la figura 3 se muestra el



estado del ligante a diferentes temperaturas. Se observa que por debajo de los 80 °C el ligante sigue en su estado sólido inicial, mientras que a partir de este umbral en la medida en la que aumenta la temperatura la capacidad de impregnación mejora, lo que se asocia a su menor viscosidad. Visto los resultados, se ha decidido procesar el ligante a 160 °C.



Fig. 3: Comportamiento del ligante a diferentes temperaturas.

3.2 Influencia del ligante en la permeabilidad

En la figura 4 se muestran los valores de permeabilidad en el plano obtenidos en las preforma sin ligante y con 10 g/m². Se puede ver como el ligante aumenta la permeabilidad, especialmente en los ensayos en la dirección de urdimbre 0°. En el tejido de referencia sin ligante, las mechas pueden moverse localmente para acomodarse (*nesting*) y reducir la porosidad que se traduce en una menor permeabilidad. Sin embargo, como el ligante actúa como un adhesivo puntual, evita el desplazamiento de las mechas y mantiene los caminos preferenciales de flujo (*racetraking*) inherentes a los tejidos biaxiales.



Fig. 4: Proporción del aumento de la permeabilidad en el plano a causa del ligante (10 g/m²).

En cuanto al análisis de la cantidad de ligante (figura 5a), se ha podido ver que aumentando la dosis a 20 g/m², la permeabilidad en el plano disminuye. Esto se atribuye a que no se ha fundido todo el ligante, y que estas partículas de ligante sólido obstaculizan el flujo de la resina. Por otro lado, se ha analizado la influencia de la



cantidad de ligante en la permeabilidad fuera de plano (Fig. 5b), donde se ha llegado a la conclusión de que la cantidad de ligante influye en menor medida.



Fig. 5: Proporción del aumento de la permeabilidad; a) en el plano b) fuera del plano, a causa del ligante

3.3 Influencia del ligante en la fuerza de compactación

En la figura 6 se muestra la fuerza máxima de compactación para el tejido de referencia y el que posee 10 g/m^2 de ligante en función del contenido en fibra. En ambos casos se observa que, para todos los contenidos en fibra, la fuerza aumenta al añadir el ligante. El conformado de la preforma se realiza con los platos del molde frío, lo que significa que el ligante fundido en un inicio va enfriándose hasta volver a su estado sólido inicial. Esto implica que, a la fuerza para compactar la preforma, hay que añadirle la necesaria para deformar el ligante.



Fig. 6: Influencia del ligante en la fuerza de compactación.



4. CONCLUSIONES

En este trabajo se ha analizado la influencia que muestran los ligantes en polvo en la permeabilidad en el plano y fuera del plano de un tejido biaxial de fibra de carbono de 50k saturado. Para ello se han utilizado dispositivos de medición continua obteniendo valores de fuerzas de compactación. La principal conclusión es que la cantidad de ligante y las condiciones de procesado de la misma debe ser optimizada ya que su presencia modifica la permeabilidad de la preforma, pudiendo inducir defectos de llenado durante la fabricación del material compuesto. El segundo aspecto negativo es que aumenta las fuerzas de compactación, lo que requiere de prensas de mayor tonelaje, con el consecuente aumento en el precio de las mismas, así como en el consumo de energía. La segunda gran conclusión es que la presencia del ligante influye más en la permeabilidad en el plano que en la dirección del espesor, lo que disminuye la variabilidad de los procesos de impregnación a través del espesor (CRTM, SCRIMP).

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a Joaquim Vila y Carlos González del *IMDEA Materiales* por su colaboración en las medidas de permeabilidad en el plano. Maider Baskaran agradece al Gobierno Vasco la beca predoctoral (PRE_2014_1_402). Los autores también quieren agradecer a la Diputación Foral de Guipúzcoa (OF 144/2014, Exp. 71/14) y a Fagor Arrasate S. Coop. la financiación para la realización del presente trabajo.

REFERENCIAS

- 1. M. DICKERT (2012). Influence of binder on the mechanical properties and the permeability of a non-crimp carbon fabric preform. *ECCM15-15TH*.
- 2. JOAQUIM VILÀ (2014). A level set approach for the analysis of flow and compaction during resin infusion in composite materials. Composites Part A, Volume 67, December 2014, Pages 299–307.
- 3. OUAGNE (2009). Continuous transverse permeability of fibrous media. *Composites: Part A* 41 (2010) 22–28.



Simulación del problema térmico en procesos de laminación y consolidación in-situ con materiales termoplásticos reforzados.

I. Martín¹, F.Rodríguez¹, A. Fernández-López², J. Sánchez Montero³

1. Departamento de Termoplásticos, FIDAMC, Tecnogetafe, 28906, Getafe.

2. Departamento de Fabricación y Materiales, Universidad Politécnica de Madrid.

3. Grupo de Modelizado y Durabilidad, Instituto Eduardo Torroja (IETcc-CSIC),

Serrano Galvache, 4, 28033, Madrid.

Maria.I.Martin.External@fidamc.es

RESUMEN

Optimizar la fabricación de piezas de material termoplástico mediante laminación automática y consolidación in-situ lleva asociado el estudio de múltiples variables que impactan en la consecución de la pieza final. La transferencia de calor entre las partes centraliza el análisis y su conocimiento permite alimentar otros modelos que informan sobre el estado final de la pieza, entre ellos: la cinética de cristalización del material, la cinética de degradación o el desarrollo de tensiones residuales. Asimismo, hace posible la estimación de otros parámetros altamente condicionantes para el proceso como el grado de unión. El grado de unión se calcula mediante los valores de grado de contacto íntimo y 'healing', afectados por la irregularidad superficial del material y los tiempos de relajación de las cadenas para su difusión. Conseguir un buen grado de unión en el material condiciona la velocidad de operativa de la máquina.

PALABRAS CLAVE: Termoplásticos, Consolidación in-situ, Transferencia de Calor.

1. INTRODUCCIÓN

El uso de materiales compuestos constituidos por matrices poliméricas reforzadas ha favorecido la obtención de piezas con notables mejoras atractivas para la industria. En lo que respecta a la industria aeronáutica, las matrices poliméricas termoestables son las más empleadas actualmente, representando casi la totalidad del porcentaje en peso de las aeronaves comerciales, frente a un leve uso de las matrices termoplásticas. Tal diferencia contrasta con las buenas propiedades que estas últimas poseen: superior rigidez a fractura y tolerancia al daño, facilidad de conformado previo a la consolidación, menores requisitos de almacenaje y capacidad de reutilización y reciclado [1]. La explicación reside en los procesos de fabricación, los métodos tradicionalmente empleados con los materiales termoplásticos como causa de la falta de pegajosidad 'tacky' y los requisitos de alta temperatura, el desarrollo de procesos de laminación automática produce incrementos en las velocidades de producción, reducción en costes de desarrollo y repetitividad [2].



FIDAMC y MTorres han abordado este reto tecnológico mediante el empleo de un prototipo de máquina de laminación automática y consolidación in-situ con material termoplástico reforzado con fibra de carbono. La operativa de la máquina se fundamenta en el posicionado de material (PEEK/FC) por medio de un cabezal móvil sobre un útil metálico. Sobre el útil metálico no calefactado se incorporan capas de material Kapton (Thermalimide E Airtech) y Fibra de vidrio (Airweave UHT 800-Airtech) para aislar térmicamente el material permitiendo alcanzar las altas temperaturas requeridas. Sobre las capas aislantes se pre-posiciona una primera capa del material. Para desarrollar el proceso, una fuente calefactora (láser de diodos) ejerce su actuación sobre una superficie del material pre-posicionado y el que va a ser laminado, alcanzada su temperatura de fusión ambas partes son puestas en contacto y presionadas bajo el efecto de un rodillo de compactación de material elastomérico.

El completo conocimiento del proceso será posible analizando los mecanismos de transferencia de calor que tienen lugar en el conjunto y cómo se ven afectados por los diferentes actores implicados. Del mismo modo, es preciso conocer el comportamiento a cristalización del material en el enfriamiento, permitiendo efectuar una predicción del porcentaje final desarrollado en la pieza [3,4]. Establecer la cinética de degradación térmica del material permite conocer las condiciones en las que el material está viendo afectada su estructura por el tratamiento [4,5]. Paralelamente se hace preciso analizar el impacto de la rugosidad superficial del material en la adhesión del mismo [6], la variación de la viscosidad del material con la temperatura y el desarrollo de tensiones residuales [7].

En este artículo se presentan los resultados obtenidos con la simulación del proceso de calentamiento del material con el software COMSOL Multiphysics. Asimismo se incluirán los resultados comparativos con las mediciones elaboradas mediante el uso de termopares, permitiendo, de este modo, la validación de la simulación.

2. SIMULACIÓN DEL PROBLEMA

La ecuación empleada para la resolución del problema es la conocida ecuación del calor (1). Dado que se pretende conocer el perfil térmico en el espesor, se va a efectuar la simplificación de la resolución a dos dimensiones. La Figura 1 muestra el planteamiento del problema.



Fig. 1. Representación general del problema en 2D



$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} + \rho C_p \boldsymbol{u} \cdot \nabla T = \nabla \cdot (k \nabla T) + Q \tag{1}$$

Para el planteamiento del problema se supondrá que es la fuente láser la que se desplaza sobre el laminado que permanece estático, se elimina por tanto la velocidad u que aparece en la ecuación. Se impondrán condiciones de capa resistiva delgada entre las láminas para considerar el efecto de la posible presencia de aire entre las mismas [8], considerando la misma resistencia térmica de contacto durante toda la ejecución de la pieza. El utillaje se considera no calefactado, con condiciones adiabáticas por los laterales y bajo condición de temperatura constante. Asimismo, entre el útil y el material se introduce una condición de capa resistiva delgada constituida por dos láminas de material aislante. También serán consideradas transferencias de calor con el aire circundante así como con el rodillo de compactación.

Entre los parámetros que aplican a la ecuación se encuentran los característicos del material (conductividades térmicas K_x y K_y , densidad ρ , capacidad calorífica C_p) y los valores de los coeficientes de resistividad térmica. Todos ellos son extraídos de los valores de la literatura [9] salvo el C_p que se obtuvo experimentalmente mediante calorimetría diferencial de barrido. En la Tabla 1 aparecen recogidos los valores empleados.

Pr	opiedades	materiales	Propiedades Pl	EEK/FC		
	Conductividad		0.12[W/mK]	Conductividad		
Kapton	térn	ıica	0.12[w/mix]	térmica	6 [W/mK]	
	Espesor		0.06 [mm]	(longitudinal fibra)		
Fibro	Conduc	ctividad	0.04[W/mK]	Conductividad		
vidrio	térmica		0.04[W/IIIK]	térmica	0.72[W/mK]	
	Espesor		0.18 [mm]	(transversal fibra)		
	Parámet	ros del pro	ceso	Densidad 1560[kg/n		
	Res	istividades		Densiuuu		
Rodillo-Material 1000[W/m			$1000[W/m^{2}K]$	Calan agracífica		
Material-Aire			$10[W/m^{2}K]$	Calor especifico	θ(T)-DSC	
Material-Material			$10E6[W/m^2K]$	(Cp)		
Potencia láser 270W		$(6x120mm^2)$	Espesor lámina	0.135[mm]		

Tabla 1 Parámetros del modelo

3. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y VALIDACIÓN DEL MODELO TÉRMICO

Para registrar los valores de temperaturas en el conjunto se han empleado termopares tipo J como sistema de medida. Se ha seleccionado un termopar de muy bajo diámetro para posibilitar embeberlo en el conjunto. Asimismo, como sistema de control de la máquina se registran los valores de temperatura con una cámara termográfica.

Se adjuntan a continuación dos gráficos, Figura 2 y Figura 3 donde se muestra una comparativa (temperatura-tiempo) durante la laminación de las capas 2 y 3 con termopares posicionados entre las capas 1 y 2 en posiciones de 185.7mm en dirección longitudinal de la fibra y 0.135mm en el espesor del laminado.



4. GRADO DE COALESCENCIA/CONTACTO ÍNTIMO

La fabricación de un laminado de material termoplástico requiere la aplicación de calor y presión para hacer que las superficies contacten y consolidar la entrecara. La difusión de las cadenas poliméricas, conocida como 'healing' tiene un fuerte impacto sobre la propiedad de resistencia a unión interlaminar y está altamente condicionada por el perfil térmico desarrollado. Asimismo, no puede entenderse la existencia de 'healing' sin la presencia previa de contacto íntimo, dicho valor estará asociado con el perfil térmico desarrollado mientras que el grado de contacto íntimo es una función de la presión aplicada, la temperatura y el tiempo [10].

Basado en la ejecución experimental de la referencia [6] se ha efectuado un análisis del valor del grado de contacto íntimo (D_{ic}) bajo las condiciones de procesado impuestas en los desarrollos en FIDAMC. El objetivo es aportar una justificación al porqué de las bajas velocidades de operativa de la máquina en relación a las máquinas convencionales de encintado de termoestables.

La recreación de la irregularidad superficial se efectúa mediante elementos rectangulares (ver Figura 4) con base en los estudios de Lee&Springer (condiciones isotermas) y Mantell&Springer (condiciones no isotermas), empleando la Ecuación (2) adjunta a continuación para condiciones no isotermas, existentes en los procesos de laminación y consolidación in-situ.



Fig. 4. Aproximación superficial según Lee y Springer [6]

$$D_{ic}(t_c) = D_{ic,0} \left(1 + 5\left(1 + \frac{w_0}{d_0}\right) \left(\frac{a_0}{d_0}\right)^2 \int_0^{t_c} \frac{P_{app}(t)}{\eta_0(T(t))} dt \right)^{1/5}$$
(2)



El procedimiento experimental se fundamenta en el análisis mediante un rugosímetro de la superficie del material, extrayéndose el valor de altura de la rugosidad y una consolidación en prensa posterior de tres capas de material con condiciones controladas de tiempo, temperatura y presión. Tras ello, como puede verse en la Figura 5, se analiza mediante microscopia el porcentaje de áreas sin unir en las entre-caras (16caras de 76mm tomando una imagen cada 750µm) para determinar el grado de D_{ic} obtenido en tales condiciones. Conocido el valor del parámetro en condiciones prefijadas se extraen los valores característicos del perfil de rugosidad mediante un algoritmo de minimización de error experimento-realidad en MATLAB (*fminsearch*). A continuación se adjuntan los valores obtenidos de este proceso en FIDAMC, Tabla 2.



Fig. 5. Determinación del porcentaje de superficie sin contacto por micrografía

			-		_	-			
Tahla	2	Valore	e de	nerfil	rectangular	· de	rugosidad	obtenidos	en FIDAMC
I avia		v alui c	5 uc	pum	rutangulai	uu	I ugosiuau	UDICIIIu05	

1 8	0	
Altura de la rugosidad	a_0	21,94 [µm]
Relación alto/ancho rugosidad	a_0/d_0	0.85 [1]
Relación valle/ancho rugosidad	w_0/d_0	0.45 [1]

La viscosidad introducida en la ecuación se ha establecido como una relación de tipo Arrhenius efectuando una proporción de 1:1000 tras la ejecución de ensayos de reología sobre resina pura PEEK Victrex 150G.

En base a ajustes con los perfiles de enfriamiento presentes (registrados con termopares y por simulación); se puede extraer la siguiente relación entre el grado de contacto íntimo y el tiempo de contacto (Figura 6) y del mismo modo con la velocidad de la máquina (Figura 7).





Fig. 6. Relación D_{ic}-tiempo de contacto





5. CONCLUSIONES

Las ejecuciones con COMSOL Multiphysics otorgan resultados que simulan con alto grado de fidelidad los valores reales desarrollados por el conjunto durante el procesado, permitiendo predecir los perfiles térmicos a los que se ve sometido el material. Existe cierta distorsión en el acoplamiento en la zona del máximo posiblemente corregible con la consideración de valores no constantes en la resistividad entre capas, como ya figura en las hipótesis de [9].

En lo que respecta a los valores de grado de contacto íntimo obtenidos, las predicciones del modelo indican que con las velocidades de laminación actualmente empleadas se deberían alcanzar grados de contacto en el entorno de 0.97. Operativas a velocidades próximas a 3m/min estarían reduciendo los valores de grado de contacto a 0.85 limitando de este modo la unión final alcanzable, análisis que deben ser contrastados en futuros estudios con valores de propiedades mecánicas.

6. BIBLIOGRAFÍA

- 1. EL-DESSOUKY H.M., LAWRENCE C.A., (2013). Ultra-lightweight carbon fiber/thermoplastic composite material using spread tow technology. *Composites Part B* 50, 91-97.
- 2. QURESHI Z., SWAIT T., SCAIFE R., EL-DESSOUKY H.M., (2014). In situ consolidation of thermoplastic prepreg tape using automated tape placement technology: Potential and possibilities. *Composites Part B* 66, 255-267.
- 3. TIERNEY J.J., GILLESPIE JR. J.W., (2004). Crystallization kinetics behavior of PEEK based composites exposed to high heating and cooling rates. *Composites Part A*, 35(5):547-558.
- 4. VYAZOVKIN S., BURNHAM A.K., CRIADO J.M., PEREZ-MAQUEDA L.A., POPESCU C. Y SBIRRAZZUOLI N., (2011). ICTAC Kinetics Commitee recommndations for performing kinetic computations on thermal analysis data. *Thermochim. Acta*, 520, pp. 1-19.
- 5. PATEL P., HULL R., McCABE R.W., FLATH D., GRASMEDER J., PERCY, M., (2010). Mechanism of Thermal Decomposition of Poly (Ether Ether Ketone) From a Review of Decomposition Studies. *Polymer Degradation and Stability* 95, 709-718.
- 6. LEVY A., HEIDER D., TIERNEY J., GILLESPIE J.W., (2014). Inter-layer thermal contact resistance evolution with the degree of intimate contact in the processing of thermoplastic composite laminates. *Journal of Composite Materials*, Vol. 48(4) 49 1-503.
- 7. O.SONMEZ F., EYOL E., (2002). Optimal post-manufacturing cooling paths for thermoplastic composites. *Composites: Part A*, 33 301-314.
- 8. BARASINSKI A., LEYGUE A., SOCCARD E., POITOU A., (2014). Identification of non-uniform thermal contact resistance in automated tape placement process. *International Journal of Material Forming* 7(4).
- 9. LAMETHE J.F., (2005). Etude de l'adhesion de composites thermoplastiques semi-cristallines; application à la mise en oeuvre par soudure.
- 10. YANG F., PITCHUMANI R., (2002). Healing of Thermoplastic Polymers at an Interface under Non-isothermal Conditions. *Macromolecules* 35(8).



Aplicación de Materiales Fuera de Autoclave para Estructuras Secundarias Co-curadas

<u>José Ramón Lozano¹, Salvador Romero²,</u> Julio Núñez Delgado¹, Maria Pilar Muñoz¹, Fernando Rodríguez Lence² 1. AIRBUS España.

2. FIDAMC, Getafe (Madrid), España. Salvador.Romero.esteban@fidamc.es, Jose-ramon.lozano-guijo@airbus.com

RESUMEN

El objetivo de este proyecto es el desarrollo de una tecnología de fabricación de estructuras primarias capaz de sustituir la fabricación tradicional en autoclave utilizando material pre-impregnado de Fuera de Autoclave y estufas de bajo coste.

Desde 2011 Airbus y FIDAMC (Fundación para la Investigación Desarrollo y Aplicación de Materiales Compuestos) han trabajado en estrecha colaboración para adaptar el proceso de producción de una estructura real rigidizada altamente integrada a las necesidades especiales de los materiales/procesos de fuera de autoclave.

Con el fin de validar la robustez del proceso y definir los parámetros clave los trabajos se han ejecutado en cinco fases: selección de material, estudio de las etapas del proceso, optimización de parámetros, adaptación al caso real y por último fabricación de un timón de profundidad a escala real en la planta de Illescas con los medios industriales actuales, demostrando la capacidad de procesado en un entorno industrial. Los resultados obtenidos por un lado recalcan la importancia de la eliminación del aire atrapado y el estricto control de los parámetros del proceso, y demuestran por otro que los materiales/procesos de *Out of Autoclave* (OoA) hoy en día ofrecen una alternativa real para la industria de fabricación de materiales compuestos.

PALABRAS CLAVE: Fuera de autoclave, preimpregnado termoestable, estructura integrada, bolsa directa.

1. INTRODUCCIÓN

Impulsados por la necesidad de reducir costes de producción, las industrias aeroespacial y de materiales están trabajando conjuntamente para desarrollar materiales y procesos denominados Fuera de Autoclave que, como su nombre indican, eliminen la necesidad de utilizar el autoclave para la fabricación de estructuras de material compuesto. El interés en estos procesos se centra principalmente en reducir los costes de capital y directos asociados al uso del autoclave de alta presión. Este cambio, a su vez, ofrece la posibilidad de utilizar útiles más simples y menos costosos en procesos de integración, y supone procesos de fabricación más rápidos y más agiles. Por todo esto esta



tecnología es ventajosa para los procesos de prototipado o de integraciones complejas.

No obstante existen otros factores que han limitado el uso de estos materiales solo a estructuras secundarias. Con el desarrollado de una segunda generación de materiales de *OoA* con calidad equiparable a los preimpregnados de curado con presión, el reto sigue siendo la obtención de estructuras con porosidad inferior al 1%. Cuestiones como su automatización, compatibilidad con otros materiales y la disponibilidad de una base de datos completa de admisibles (B-basis) son limitantes.

En este proyecto Airbus y Fidamc han trabajado para superar las limitaciones de los materiales/procesos de fuera de autoclave y constatar sus beneficios. La selección del material con mayor potencial para el propósito del proyecto constituye el punto de partida. Tomando el volumen de poros como parámetro de calidad, se analizan las etapas del proceso de fabricación y los parámetros principales, estudiando la influencia de cada uno y obteniendo finalmente un proceso óptimo para el material estudiado. Por último se aplica el conocimiento adquirido durante las pruebas previas a la implementación del proceso en la cadena de producción.

2. DESARROLLO TÉCNICO

2.1. Evaluación y Selección del Material

La evaluación y selección del material se plantea con el objetivo de obtener un material y formato con el que trabajar en las siguientes etapas del proyecto. La evaluación comienza con el estudio de los materiales preimpregnados termoestables disponibles, seleccionando tres materiales de diferentes fabricantes: Hexcel, Cytec y ACG.

La actuación del material depende del método de laminación utilizado durante la fabricación, por lo que se estudian los tres métodos de fabricación más utilizados en la industria aeronáutica, *hand lay-up* (HLU), *automatic tape lay-up* (ATL) y *automatic fiber placement* (AFP), según disponibilidad del material.

Se fabrican y ensayan paneles analizando por un lado las propiedades mecánicas del material mediante ensayos mecánicos de *compression after impact* (CAI) y *interlaminar shear strength* (ILSS), y por otro las características de fabricabilidad, introduciendo rampas de pendiente 1/10 para ver el comportamiento. Al igual que en el resto de las etapas del proyecto se utiliza la porosidad para la evaluación final.

2.2. Estudio de las Etapas del Proceso

Los procesos que, debido a sus características de temperaturas y presiones, tienen notable influencia en las características del material de OoA son el proceso de conformado en fresco y el de integración. Se fabrican tres especímenes con el objetivo de evaluar y optimizar del proceso de conformado. Como se observa en la Fig. 1 la geometría elegida para los conformados fue una viga recta con sección en C, sencilla y desarrollable para eliminar el parámetro geométrico del estudio. Como se aprecia en la **Fig. 2** se utiliza una máquina de membrana para realizar los procesos de conformado.





Fig. 1. Viga recta con sección en C fabricada



Fig. 2. Conformado con membrana



Fig. 3. Configuración de bolsa

En todos ellos se sigue las recomendaciones del fabricante en cuanto a temperaturas y tiempos máximos de proceso, así como en la configuración de la bolsa de vacío tal y como se ve en el esquema de la Fig. 3. Se realizan cambios en los métodos de calentamiento para la obtención de diferentes patrones de tiempo/temperatura, utilizando manta térmica o estufa para los calentamientos de útil y laminado. Además se prueba dos ciclos de curado uno a 180°C con un escalón previo, y otro con un primer ciclo a baja temperatura y un post curado posterior sin utillaje.

La prueba de integración se hace con un doble propósito. Por un lado comprobar el comportamiento del material/proceso ante la integración co-curada y por otro la optimización del proceso de conformado seleccionado en la fase previa. Para ello se realiza una integración entre una viga con sección en C y un panel plano.

2.3. Optimización de parámetros

Tamaño, espesor, configuración de bolsa de vacío, utillaje, y parámetros del ciclo de curado son los parámetros a evaluar en esta fase del proyecto. En una primera etapa se fabrican tres paneles planos idénticos de 1700 mm x 1700 mm y 3.90 mm de espesor, y con procesos idénticos. La diferencia entre ellos es la configuración de los elementos auxiliares de la bolsa de vacío, probando en dos una configuración alternativa, con y sin utillaje.

En la segunda etapa se fabrican cuatro estructuras integradas siguiendo la filosofía de fabricación de la estructura real: rigidizadores de sección en C integrados con la piel mediante co-curado y bolsa directa para el curado. Además de la optimización de parámetros, en estas pruebas se ensayan diferentes configuraciones geométricas de utillaje, buscando evitar problemas geométricos en los radios y almas de los rigidizadores. Se fabrican dos estructuras de 900 mm x 250 mm, con dos rigidizadores cada una. En la primera se aplica el conocimiento adquirido en las fases previas del proyecto en cuanto a parámetros de ciclo, conformado y configuración de bolsa de vacío. En la segunda se amplían los esfuerzos en la evacuación de volátiles. Las dos estructuras restantes, de 900 mm x 750 mm y compuestas por siete rigidizadores, se utilizan para seguir desarrollando la configuración de bolsa y montaje a una escala mayor.

2.4. Adaptación al caso real

Con el objetivo de superar los problemas encontrados en la fase anterior y desarrollar un método de montaje y fabricación adaptado a la fabricación en planta, en esta fase del proyecto se opta por fabricar estructuras geométricamente idénticas a las fabricadas en la fase anterior. Tres de ellas de dimensiones 900 mm x 250 mm con dos rigidizadores y



otras tres de 900 mm x 750 mm y siete rigidizadores. En este caso los esfuerzos se centran en la simplificación del montaje manteniendo e incluso aumentando las vías de eliminación de volátiles, tanto antes como durante el ciclo. Tras los resultados de las pruebas anteriores, los parámetros del ciclo de curado y su control se constituyen como parámetros clave a probar, trabajando sobre todo con las rampas de calentamiento. En la última estructura se incluye adhesivo, fibra de vidrio y malla de bronce preimpregnadas.

Para la resolución de las cuestiones geométricas con los radios y almas de los rigidizadores, en cada uno de los ensayos se trabaja con una configuración de material auxiliar y/o sujeción exterior de utillaje distintos. Para el utillaje se utilizan diferentes pinzas de sujeción, y en un caso doble bolsa.

3. FABRICACIÓN DE UN DEMOSTRADOR A ESCALA REAL

El último paso del proyecto constituye la fabricación de un demostrador a escala real en la planta de Airbus Illescas. La pieza objetivo es una estructura co-curada de gran tamaño. El área de la pieza es superior a 20 metros cuadrados y con más de 20 capas en las zonas de mayor espesor. No se plantea ningún cambio de geometría con respecto al plano original de la pieza, siendo el único cambio la no utilización de protección contra rayos. La pieza sólo incluye las capas de pre-impregnado del material fuera de autoclave, en formato de cinta unidireccional para encintado automático.

El proceso de fabricación es el mismo que el usado para la pieza real. El primer paso consiste en un encintado automático de diferentes laminados. Se utilizan los parámetros de ajuste de la máquina automática utilizados en ensayos anteriores, siendo crítico el parámetro de tensión. El siguiente paso del proceso productivo consiste en el conformado de los elementos de rigidizado, cumpliendo los parámetros de proceso definidos en los demostradores de media escala.

Tras el conformado de los elementos, se procede al ensamblado y al embolsado sobre el útil de curado. Los materiales de la bolsa de vacío son los mismos que dieron buenos resultados en los ensayos anteriores, materiales estándar que se utilizan en la planta de Illescas. Por último se posicionaron los útiles en el exterior de la bolsa de vacío.

Previamente al curado, se realiza un ciclo sin pieza para verificar el perfil térmico del útil y comprobar que se cumplen los parámetros del ciclo al calentar sin presión en autoclave. Para el test se posicionan 16 termopares, todos ellos cumplieron las rampas de calentamiento y la diferencia de temperatura entre ellos no superó los 10 grados en ningún momento. Tras los buenos resultados, se procede al ciclo de curado sin presión de la pieza, en el cual se cumplieron los parámetros de ciclo, no hubo pérdida de vacío y las rampas de calentamiento cumplieron con el rango exigido. El último paso de proceso consistió en el corte de los bordes de la pieza con máquina automática.

4. RESULTADO Y DISCUSIÓN

La porosidad, como defectología intrínsecamente ligada a los materiales/procesos de fuera de autoclave, se fija como parámetro principal de control calidad, utilizando en todo momento probetas de control de procesos.



4.1. Desarrollo Técnico

Tras analizar los resultados mecánicos, de fabricabilidad y de calidad obtenidos en la evaluación de material se selecciona el material de Hexply[®] M56/35%/UD194/IMA-12K/300 de Hexcel, con el que se trabaja en todas las fases posteriores del proyecto.

Del estudio de las etapas del proceso se obtiene un proceso de conformado óptimo que no influye en la calidad final. Los valores de porosidad obtenidos, salvo en zonas puntuales, alcanzan valores del 2%, tal y como se ve en la Fig. 4. En el ensayo con ciclo de curado a baja temperatura y posterior post curado sin utillaje se obtienen valores geométricos y de porosidad dentro de los admisibles.



Fig. 4. Integración: resultado (izquierda), escáner de amplitud por ultrasonidos (derecha)



Fig. 5. Escáner de amplitud del panel

Como muestra la Fig. 5, los paneles de grandes dimensiones fabricados cumplieron con los requisitos de porosidad (valores inferiores al 1%). En las estructuras integradas de dos rigidizadores con configuración de bolsa alternativa se consiguen valores inferiores a 6dB de atenuación cuando se aumentan los medios para la evacuación de aire. Los resultados de los demostradores de siete rigidizadores muestran porosidad distribuida centrada en las zonas centrales de la estructura.

Los resultados de los ensayos realizados para la adaptación al proceso real muestran excelentes resultados en canto a porosidad, obteniendo valores en torno al 1% tanto en las integraciones de dos como en la de siete rigidizadores. No obstante, aparecen problemas geométricos con los rigidizadores, sobre todo en los radios. Los esfuerzos realizados para eliminar los problemas con los radios, cambiando la metodología de sujeción del utillaje y la metodología de colocación del material auxiliar, no se ven recompensados con resultados positivos. En el último ensayo la incorporación de materiales no estructurales (malla de bronce, adhesivo y fibra de vidrio) junto con el aumento considerable de las rampas de calentamiento da lugar a problemas graves de porosidad.

4.2. Fabricación de un Demostrador a Escala Real

Respecto al proceso de fabricación no se observa ningún comportamiento distinto al material pre-impregnado convencional: los programas de control numérico no sufren ninguna modificación y tampoco se observa ningún tipo de problema en el corte de laminados. En el conformado no se observa contracción (*spring-back*) en ninguno de los conformados, ni arrugas en ninguna zona del laminado. No se observan delaminaciones ni problemas superficiales en las áreas recanteadas, tampoco sobrecalentamiento en la herramienta de corte ni ninguna degradación excesiva de la misma.



Durante la retirada de la bolsa de vacío no se observa manchas de resina ni excesivo sangrado por parte del material. Sin embargo sí que aparecen zonas de porosidad superficial en el área de contacto con el útil y marcas en la superficie de contacto con la bolsa de vacío. Ambos efectos se muestran en la siguiente Fig. 6.



Fig. 6. Aspecto superficial del demostrador: superficie de bolsa de vacío (derecha), superficie de útil (izquierda)

La estructura se inspecciona por ultrasonidos con la técnica de pulso-eco de manera automática. El resultado es que la mayor parte de la pieza presentó niveles de porosidad aceptables. Tan sólo el 2% de la superficie de la pieza presenta porosidades con una atenuación superior a 18 dB, correspondiente con las zonas de mayor espesor. Se comprueba que la porosidad que apareció en la cara de útil afecta solamente a la superficie y que las arrugas superficiales observadas corresponden a acumulaciones de resina y no a defectos en las capas de fibra de carbono.

En cuanto a las tolerancias geométricas, los espesores están dentro de tolerancia (+-5% respecto al espesor teórico de curado del material). El acabado de los radios es mejorable, pues el material auxiliar no permitió un buen ajuste del utillaje a esta zona.

5. CONCLUSIONES

En la fabricación automatizada mediante co-curado de una estructura real de geometría compleja altamente integrada se han obteniendo valores de porosidad en torno al 1% y valores mecánicos similares a los de los materiales de autoclave, demostrando la capacidad real de esta tecnología. Igualmente se constata el beneficio directo de este tipo de materiales, pues no ha sido necesario generar una sobrepresión con nitrógeno en el ciclo de curado para cumplir los requerimientos de calidad.

Los parámetros de ciclo de curado son claves para obtener una estructura sin porosidad: las rampas de calentamiento deben ser homogéneas y mantenerse dentro de los valores establecidos por el fabricante. La configuración de la bolsa de vacío es también crítica debido a que los volátiles son extraídos por el vacío que sufre el pre-impregnado dentro de la bolsa; por ello es recomendable que la configuración de la bolsa de vacío asegure una buena aireación en todos los puntos.

AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer la colaboración del resto de miembros del equipo que han contribuido al desarrollo de este proyecto desde su inicio. Gracias a la contribución de personal de FIDAMC, Hexcel y Airbus Operations.



Curado infrarrojo de laminados epoxi/fibra de carbono para automoción

I. Sáenz-Domínguez, I. Tena, M. Sarrionandia, J. Aurrekoetxea

Departamento de Mecánica y Producción Industrial, Mondragon Unibertsitatea, España.

RESUMEN

En el presente trabajo se ha estudiado el efecto del espesor del laminado epoxi/fibra de carbono sobre la velocidad de curado por infrarrojos y las propiedades mecánicas resultantes. A modo de referencia se han tomado los datos del mismo laminado curado térmicamente en estufa. Los resultados muestran que mediante el curado infrarrojo se puede llegar a reducciones del tiempo de curado superiores al 44%, en función del espesor, sin que ello implique una disminución de las propiedades interlaminares.

PALABRAS CLAVE: Epoxi, fibra carbono, curado, automoción.

1. INTRODUCCIÓN

La necesidad de reducir el peso de los automóviles es una prioridad máxima para mejorar la eficiencia energética y reducir el impacto medioambiental. Entre los materiales estratégicos que pueden aportar dicho aligeramiento se encuentran los materiales compuestos, especialmente los reforzados con fibra de carbono. Consecuentemente se están realizando grandes esfuerzos y avances en nuevos materiales (resinas epoxi de rápido curado y nuevos tejidos de fibra de carbono) que se ajusten a las exigencias del sector de la automoción (productividad y precio), y paralelamente se necesitan de nuevas rutas de procesado.

Las probabilidades de éxito aumentan cuando a los nuevos materiales se les añaden técnicas alternativas de curado. Las tecnologías que más atención están recibiendo son las microondas, el ultravioleta y el infrarrojo (IR). La tecnología IR ha sido ampliamente utilizada para calentar láminas de polímeros que posteriormente se conforman, pero son pocos los trabajos que analizan su empleo para curar resinas termoestables [1, 2]. La radiación IR, cuya longitud de onda va desde 10^{-6} hasta 10^{-4} m, forma parte del espectro electromagnético y es una buena manera de calentar eficientemente los materiales compuestos. Cuando las resinas de naturaleza polar son sometidas a la radiación IR, especialmente la comprendida entre 0,6 y 8 μ m, las moléculas se polarizan y generan calor. A diferencia de lo que sucede en los métodos tradicionales, en los que el núcleo del material se calienta por conducción, en la tecnología IR la radiación penetra en el espesor y calienta de forma más homogénea y rápida. La eficiencia depende de parámetros asociados al proceso (intensidad y longitud de onda de la radiación, distancia entre lámpara IR y pieza, geometría de la pieza) y a la naturaleza del material (resina, fibra). Si bien las resinas epoxi son muy trasparentes a



las radiaciones IR, la presencia de las fibras condicionan mucho el comportamiento del laminado. En el caso de los laminados epoxi/fibra de carbono [1], debido a su gran capacidad de absorción de la radiación IR y a su menor capacidad calorífica, presentan ventanas de proceso más estrechas que los laminados de fibra de vidrio.

La validez del curado IR ha sido demostrada para piezas fabricadas mediante enrollamiento filamentario [1] e infusión [2], pero en ningún caso se ha aplicado a resinas de rápido curado ni a tejidos biaxiales de fibra de carbono, estratégicos en automoción.

2. MATERIALES, PROCESOS Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

2.1 Materiales

El material utilizado en el presente estudio es un compuesto epoxi reforzado con fibra de carbono. Dicho refuerzo corresponde a un tejido biaxial con una mecha de 50k y un gramaje de 607 g/m² proporcionado por la empresa SGL y referencia HPT 610 C090. Por otro lado, la resina utilizada ha sido una epoxi de rápido curado con referencia XB 3585 y un endurecedor Aradur[®] 3475, ambos proporcionados por la empresa Huntsman Advanced Materials.

Con el objetivo de analizar el grado de curado de la resina durante los ensayos, se ha utilizado la ecuación 1, obtenida a partir de las curvas de conversión de dicha resina [3].

$$\frac{d\alpha}{dt} = 3,75 \cdot 10^7 \cdot e^{\frac{-7548,4}{T}} \cdot \alpha^{0,685} \cdot (1-\alpha)^{2,34}$$
(1)

donde α es el grado de curado de la probeta (-); *T* es la temperatura de la probeta (K); y, *t* es el tiempo del proceso (s).

En cuanto a la fuente de infrarrojos utilizada, se ha empleado un calentador de infrarrojos de alta temperatura suministrado por la empresa Precision Control Systems INC con referencia 106840-002, con una intensidad máxima regulable de 4000 W, una longitud de onda entre 0,8 y 6 μ m y un área de calentamiento de 60 mm × 80 mm. En lo que corresponde al curado térmico, se ha empleado una estufa Digitronic JP Selecta.

Para la realización del estudio se han fabricado placas de dimensiones 50 mm \times 50 mm y espesores de 2 y 3 mm. La fabricación de dichas placas se ha realizado mediante la técnica de contacto a mano.

2.2 Ensayo y caracterización

Con el objetivo de analizar el proceso de curado se han registrado las temperaturas en tres zonas diferentes del espesor del compuesto, empleando tres termopares tipo J. Estas zonas corresponden a la capa superior, central e inferior respectivamente, de tal manera que se pueda analizar a su vez la diferencia entre el curado térmico y el curado IR con respecto a su capacidad de penetración. Posteriormente, mediante la ecuación 1 se ha podido analizar el grado de curado del compuesto durante el tiempo para el curado mediante radiación IR y para el curado térmico mediante estufa. Los datos de grado de curado han sido obtenidos en la capa inferior, ya que se considera la más desfavorable



tanto en el caso del curado térmico (probeta apoyada sobre molde de teflón) como con el curado IR.

Para la ejecución del curado IR se ha utilizado un utillaje fabricado por el propio Grupo de Investigación, el cual sitúa el calentador a 60 mm del compuesto, distancia que ha sido constante durante la realización de todos los ensayos. Por otro lado, la intensidad utilizada en el estudio ha sido de 12,5% de la capacidad total del calentador. Dicha intensidad ha sido seleccionada debido a que la temperatura de las probetas se estabiliza aproximadamente a 383 K, temperatura recomendada por el proveedor de la resina. Se ha empleado la misma temperatura de referencia para el curado térmico.

Para el análisis del tiempo de curado necesario en función del proceso utilizado, se han elaborado las probetas descritas en la Tabla 1.

abla 1. 1 robetas para el anansis del tiempo de curado necesario							
Probeta	Espesor (mm)	Tipo de exposición	Temperatura estufa (K)	Intensidad IR (%)			
2IR	2	Infrarroja	-	12,5			
3IR	3	Infrarroja	-	12,5			
2T	2	Térmica	383	-			
3 T	3	Térmica	383	-			

Tabla 1: Probetas para el análisis del tiempo de curado necesario.

Con el objetivo de determinar el efecto de las diferentes condiciones de curado en las probetas fabricadas, el método de ensayo elegido ha sido la flexión en viga corta, *ILSS* (*Interlaminar Shear Strength*) (ASTM D 2344), ya que el modo de fallo es dependiente de la matriz. De acuerdo con este método, la Figura 1 muestra las dimensiones de las probetas a ensayar: donde *l* es la longitud de la probeta; *e*, el espesor de la probeta; y, b es el ancho de la probeta. La distancia entre apoyos ha de ser cuatro veces el espesor.



Fig. 1. Geometría de ensayo y de las probetas – ILSS.

Todos los ensayos se han realizado a una velocidad de 1 mm/min con una célula de carga de 5 kN. En cada caso se ensayaron 5 probetas de cada tipo. Todas las probetas ensayadas a flexión se han inspeccionado en un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-5600LV para comprobar si la rotura es interlaminar. La resistencia interlaminar en flexión de viga corta se calcula mediante ecuación 2:

$$F^{\rm sbs} = 0,75 \frac{P_{\rm m}}{b \cdot e} \tag{2}$$



donde, F^{sbs} es la resistencia interlaminar en viga corta (MPa); P_{m} es la carga máxima soportada por la probeta (N); *b* es el ancho de la probeta (mm); y, *e* es el espesor de la probeta (mm).

3. RESULTADOS

En la Figura 2 se muestran las temperaturas obtenidas en las diferentes capas del compuesto para el espesor de 3 mm, que es el más restrictivo en ambos casos y que corresponden a las probetas 3T y 3IR respectivamente. En la Figura 2a, referida al curado térmico, se aprecia una mayor homogeneidad del calentamiento frente al curado IR, correspondiente a la Figura 2b. Corroborando lo ya comentado, la capa inferior es la más desfavorable en ambos casos, siendo más acentuado para el curado IR. Una de las principales razones es la alta absorción de la radiación IR por parte del tejido de fibra de carbono.



En la Figura 3 se muestra la comparación de temperaturas en la capa inferior entre las probetas curadas térmicamente y las curadas mediante IR, para los dos espesores fabricados. En dicha figura se puede apreciar que pese a que en el curado IR la capa inferior absorbe menor cantidad de radiación infrarroja, para un espesor de 2 mm se alcanza la temperatura objetivo a los 265 s; mientras que en el curado térmico requiere 515 s aproximadamente. En el caso de las probetas con espesor de 3 mm, mediante el curado IR se alcanza dicha temperatura a los 395 s frente a los 610 s del curado térmico.



Fig. 3: Evolución de la temperatura en el curado IR y el térmico para espesores de: (a) 2 mm; (b) 3 mm.



Por tanto y como se puede apreciar en la Figura 4, el tiempo necesario para un grado de curado similar es menor para el caso del curado IR en los dos casos estudiados. Concretamente en el caso de 2 mm de espesor (Figura 2a) el curado IR es aproximadamente un 44% más rápido con respecto al curado térmico, mientras que para espesores de 3 mm (Figura 2b) es un 38% más rápido.



Fig. 4: Evolución del grado de curado en el curado IR y el térmico para espesores de: (a) 2 mm; (b) 3 mm.

La Figura 5a muestra los resultados obtenidos en el ensayo *ILSS*, en la cual se observan los valores de resistencia interlaminar de las probetas estudiadas. Teniendo en cuenta que todas las probetas presentan un grado de curado similar, se puede determinar que las diferencias en las propiedades interlaminares son debidas al proceso de curado.

Como se puede apreciar, las probetas curadas mediante radiación infrarroja tienen unas propiedades interlaminares ligeramente superiores a las curadas mediante curado térmico convencional. Por lo que se puede concluir que con el curado IR no se disminuyen dichas propiedades. Para corroborar que las diferencias entre las diferentes probetas se deben a las propiedades de la matriz, derivadas del propio proceso de curado, se muestra en la Figura 5b un caso de rotura interlaminar presente en todas las probetas.



Fig. 5: Propiedades interlaminares: (a) Resultados de *ILSS*; (b) caso de rotura interlaminar de una probeta ensayada.



4. CONCLUSIONES

Analizando los resultados previamente expuestos se obtienen las siguientes conclusiones:

- A medida que el espesor aumenta la homogeneidad térmica entre las capas de refuerzo disminuye, lo que induce a que la eficiencia del curado IR se reduzca.
- Mediante el curado IR se pueden alcanzar temperaturas altas en menor tiempo con respecto al curado térmico, lo que implica que para espesores de 2 mm el curado sea en torno a un 44% más rápido y para espesores de 3 mm un 38% sin una disminución de las propiedades interlaminares.
- Con el objetivo de mejorar la eficiencia del proceso de curado, se observa la necesidad de controlar la intensidad de emisión (IR) en función de la temperatura del composite durante el proceso.

AGRADECIMIENTOS

I. Sáenz-Domínguez agradece la beca para realizar estudios universitarios y otros estudios superiores 2014-2015 concedida por el Departamento de Educación del Gobierno Vasco (N° de solicitud 201420150014589). I. Tena agradece la beca predoctoral concedida por el Departamento de Educación del Gobierno Vasco (BFI 2011-228). Los autores quieren agradecer al Departamento de Industria del Gobierno Vasco la financiación del proyecto en el marco de GAITEK (PULTR-UV 2013/0000447).

REFERENCIAS

- CHERN B.C., MOON T.J. y HOWELL J.R. (2002) On-line processing of unidirectional fiber composites using radiative heating: II. Radiative properties, experimental validation and process parameter selection. Journal of Composite Materials, 36, pp. 1935-1956.
- 2. NAKOUZI S., BERTHET F., LE MAOULT Y. y SCHMIDT F. (2013) Simulations of an Infrared Composite Curing Process. Key Engineering Materials, 554-557, pp. 1517-1522.
- B. Bachmann, J. Brunner, P. Tsotra, K. Masania, C. Dransfeld, SIMULATION OF THE COMPRESSION RESIN TRANSFER MOULDING FOR FAST CURING RESINS, 12th International Conference on Flow Processes in Composite Materials, 14 – 16 July 2014, Enschede, the Netherlands.



Desarrollo del proceso de laminación automática con consolidación "in situ" en compuestos de matriz termoplástica y su aplicación a cuadernas de avión

<u>M. Zuazo</u>, K.Fernández, E. Lorenzo-Villafranca, F. Rodríguez-Lence Departamento de Desarrollo, Fundación para la Investigación, Desarrollo y Aplicación de Materiales Compuestos (FIDAMC), Getafe, España. <u>mar.zuazo@fidamc.es</u>

RESUMEN

El gran interés por la automatización de procesos en el sector aeronáutico, en particular por las técnicas de laminación con material termoplástico, ha llevado a FIDAMC a la optimización de procesos de consolidación en un único paso y el desarrollo del sistema de co-consolidación; es un proceso de fabricación de bajo coste para componentes termoplásticos de altas propiedades donde una preforma y una lámina son fundidas en un único paso creando una estructura de alta integración.

Ambas tecnologías han sido aplicadas en la fabricación de dos cuadernas con material termoplástico APC2/AS4 de Cytec, las cuales consisten en un revestimiento optimizado con tres rigidizadores de perfil omega y uno de perfil L. En paralelo se ha llevado a cabo el estudio de un método de reparación con mantas calefactadas enfocado tanto a defectos producidos en fabricación como a daños en servicio. Por último se ha realizado una evaluación medioambiental del proceso mediante el análisis de ciclo de vida (ACV).

Las dos cuadernas fueron fabricadas con éxito, siendo una de ellas impactada y reparada posteriormente mediante el sistema de mantas, montándose el conjunto en la cabina de avión del proyecto europeo Green Regional Aircraft (GRA). El estudio medioambiental ha demostrado los potenciales beneficios de la tecnología de consolidación en un solo paso con material termoplástico (TP).

PALABRAS CLAVE: Termoplásticos, Laminación automática, Consolidación In Situ, Co-consolidación, Laser.

1. INTRODUCCIÓN

El uso de los materiales compuestos en el desarrollo de los últimos aviones es un hecho, modelos como el A350 o el B787 tienen más de un 50% en peso de este tipo de materiales. La reducción de peso, la reducción de costes y la eficiencia de los materiales compuestos hacen que la investigación y la mejora en los procesos automáticos de laminación de material termoplástico sea el camino para el desarrollo de nuevos componentes.



Los tradicionales procesos de laminación automática de termoestables (TS) permiten conseguir un alto nivel tecnológico en la fabricación de estructuras primarias, sin embargo la inherente necesidad de ciclos de curado en autoclave incrementan los tiempos y costes de fabricación y los consumos energéticos. De ahí la importancia en los desarrollos tecnológicos de laminación automática con material termoplástico que permiten la laminación y consolidación en un solo paso posibilitando la ejecución de grandes estructuras, con complejas formas y diferentes espesores [1].

El proceso de fabricación detallado en este artículo precisa de un molde calefactado y de un cabezal de laminación que consiste en un láser de diodo con escáner y un rodillo como sistema de compactación.

Etapas constituyentes del proceso de consolidación in situ y co-consolidación del material:

- 1) Calentamiento: Se calienta por encima de la temperatura de fusión tanto el material ya depositado como el material de aporte, siendo éste un requisito fundamental, aunque no suficiente para que se produzca la correcta adhesión [2].
- 2) Consolidación: El proceso de consolidación comienza en el punto de contacto entre los dos materiales. Una vez calentados por encima de la temperatura de fusión, se le ejerce una presión con el sistema compactador, produciendo primero contacto íntimo entre las capas y segundo un proceso de difusión de las cadenas del polímero [3].
- Enfriamiento: Proceso de cristalización del material termoplástico. En función de cómo se realice se obtienen un determinado valor de cristalinidad, altamente influyente en las propiedades mecánicas [4].

Los principales fenómenos físico-químicos que se producen en el proceso de consolidación en un solo paso se encuentran afectados por la temperatura, siendo este parámetro, el punto importante para conseguir mejoras significativas en las propiedades mecánicas del material.

2. EQUIPO Y MATERIAL

Para el desarrollo y fabricación de las cuadernas se han utilizado dos tipos de procesos: termoconformado en prensa para la fabricación de los rigidizadores y laminación automática de material termoplástico con un cabezal prototipo desarrollado conjuntamente entre MTORRES y FIDAMC en colaboración con Airbus DS para el encintado de la piel.

La evolución del prototipo actual nos permite laminar con tows de dos anchos diferentes 6.35mm o 12.7mm. Existen diferentes alternativas como fuentes de calentamiento: infrarrojos, antorchas o láser. La utilización del láser nos permite optimizar el área de calentamiento así como un control dinámico de la temperatura [5].

Se ha utilizado un láser de 500W de Rofin con longitud de onda de 800-1000 nm capaz de calentar el área necesaria para obtener una correcta difusión de las cadenas en el momento de ejercer la presión. El sistema de presión consiste en un rodillo elastomérico


de 70 HR de dureza que ayuda a minimizar las pérdidas de temperatura y mejora el contacto íntimo entre tows.

La fabricación de las cuadernas (FR4) se ha realizado con cinta unidireccional de fibra de carbono preimpregnada con resina termoplástica APC2/AS4 de Cytec en dos formatos, de ¹/₄ de pulgada y 300mm. El primer formato de material se emplea en el encintado de la piel y el segundo en la fabricación de los rigidizadores. El material APC2/AS4, consiste en 60% de fibra de carbono y 40% de matriz termoplástica de poli-éter-éter-cetona (PEEK), de espesor nominal 0.135mm y ancho de 6.35mm. La matriz posee un punto de fusión de 340°C.

La máquina de consolidación in situ de termoplásticos objeto de este artículo trabaja con la configuración de un láser. El objetivo es mantener el material por encima de la temperatura de fusión el tiempo suficiente para que se produzca la consolidación. El enfriamiento tiene lugar al aire. En la Figura 1 se puede observar la máquina de laminación automática.



Fig. 1. Máquina laminación automática.

3. FASE DE DISEÑO

La fase de diseño conlleva el diseño de los demostradores y del utillaje para su fabricación.

3.1 Diseño demostrador

Se han fabricado dos cuadernas, simétrica y dibujada. Cada una se compone de cuatro rigidizadores, tres de ellos con sección en omega y uno con sección en L, y una piel optimizada de espesor variable.

Las omegas fabricadas por termoconformados poseen una secuencia de laminado de $(45, -45, 0, 0, 90, -45, 45, 0)_s$, y espesor nominal de 2.16mm. Los perfiles en L fabricados también por termoconformado tienen una secuencia de laminado cuasi-isotrópico $(45, -45, 0, 90)_{38}$, con un espesor nominal de 3.24mm.

El laminado optimizado para la piel fue diseñado con dos zonas diferentes, en una parte 12 telas, con espesor nominal de 1.62mm, y secuencia de laminado (45, -45, 0, 90, -45, 45)_s y otra de 18 telas, con espesor nominal 2.43mm, con secuencia de laminado (45, -45,90,0,90,-45, 45,-45,+45)_s. En la Figura 2 se puede observar el diseño del





demostrador a la izquierda y un detalle de las diferentes zonas de refuerzo a la derecha.

Fig. 2. Diseño cuaderna FR4 para la cabina GRA

3.2 Diseño utillaje

En total se fabricaron tres tipos de utillajes para la fabricación de las cuadernas. El reto principal estuvo en el diseño del utillaje modular para la co-consolidación.

A. Utillaje termoconformado

El utillaje de termoconformado para los rigidizadores con perfil en omega y en L se ha diseñado con los mismos criterios. Se trata en ambos casos de dos módulos coordinados, macho y hembra, con taladros pasantes para el sistema de calentamiento mediante aceites minerales con temperatura máxima de trabajo de 250°C.

B. Utillaje co-consolidación

Para el diseño del útil de co-consolidación se han aplicado las lecciones aprendidas en proyectos anteriores en FIDAMC. El desarrollo del útil se puede dividir en cuatro puntos clave de estudio, el primero de ellos es el sistema modular donde se lamina el demostrador, que permite, sólo con el intercambio de módulos, fabricar la FR4 dibujada y simétrica con la integración, como puede verse en la Figura 3. El material utilizado es acero al carbono.

En segundo lugar, el sistema de calentamiento mediante resistencias que ayudan a mejorar la transmisión de calor y reducir las tensiones residuales en el conjunto laminado. El tercer punto es el sistema de vacío, necesario para el posicionado de la primera capa por laminación automática. El cuarto y último punto ha sido el desarrollo de los módulos internos de las omegas, diseñados para facilitar el desmoldeo y para evitar la necesidad del roving en las omegas.



Fig. 3. Diseño utillaje modular

4. FASE DE FABRICACIÓN

Se realizaron dos etapas, la primera de ellas fue la laminación de paneles planos y posterior termoconformado para la fabricación de los rigidizadores. La segunda es el



proceso de co-consolidación donde se realiza la integración de los rigidizadores con la piel optimizada de la estructura.

4.1 Fabricación de perfiles en L y rigidizadores en omega

El proceso de termoconformado de material termoplástico, en este caso PEEK, está formado por cuatro etapas.

En la primera se posiciona el laminado mediante un proceso automático. Seguido de un proceso de calentamiento mediante infrarrojos, en ambos lados del laminado. Las variables que se controlan en este proceso son la temperatura, que tiene que estar por encima de la temperatura de fusión del material, y el tiempo. En la tercera etapa se realiza el proceso de termoconformado en útil calefactado. Las variables a tener en cuenta son la presión de cierre del molde, la temperatura del molde y el tiempo de permanencia del molde cerrado. La última es el proceso de desmoldeo. En la Figura 4 se observa un detalle de la fabricación de los dos tipos de rigidizadores.



Fig. 4. Detalle de la fabricación de los rigidizadores

4.2 Fabricación del demostrador mediante el proceso de co-consolidación

Para el proceso de co-consolidación se realiza una preparación superficial de los pies de los rigidizadores, para mejorar la adhesión del film de PEEK.

Se posicionan las omegas y el perfil en L en los módulos y se procede al calentamiento de todo el sistema. Se activa al sistema de vacío, para mantener en tensión la primera capa laminada de forma automática. Sobre los pies de los rigidizadores se deposita un film de PEEK y se realiza una pasada con el láser sin deposición de material para fundirlo. Por último se lamina cada una de las capas en función de la secuencia de laminado. La Figura 5 muestra una de las cuadernas fabricadas por co-consolidación en automático.





Fig. 5. Cuaderna FR4 para GRA



5. FASE DE REPARACIÓN

Una de las principales propiedades de los materiales termoplásticos, en particular del PEEK es la mejora en el comportamiento a impacto. Sobre una de las cuadernas fabricadas se realizaron una serie de impactos en diferentes zonas: piel, pies de los rigidizadores y cabeza de la omega. Posteriormente se efectuó la evaluación del daño mediante inspección por ultrasonidos determinándose la reparación en las zonas donde el daño hubiera superado un valor mayor que el indicado por la norma, como en el caso de la unión pie rigidizador y la piel.

El objetivo era simular reparaciones locales en servicio, para ello se realizó un montaje con mantas de alta temperatura que se acoplan a las zonas dañadas, doble bolsa de vacío de Kapton, fibra de vidrio como aislante y calentamiento con un dispositivo portátil llamado Sicoteva. Para el control de las temperaturas se utilizaron termopares.

6. CONCLUSIONES

Las dos cuadernas fueron fabricadas con éxito validando así el proceso de coconsolidación para la integración de elementos rigidizadores. Las reparaciones realizadas han permitido concluir que el sistema de mantas utilizado es viable tanto en desencolados como en delaminaciones. Este hecho se corroboró mediante inspección automática por transmisión a 5 MHz.

En el estudio del análisis de ciclo de vida del proceso de fabricación de las cuadernas se ha obtenido una reducción del consumo de energía del 30% en comparación con un proceso tradicional de fabricación en automático de una estructura primaria similar en material termoestable.

Ambas cuadernas se encuentran montadas en el ensayo funcional que se está llevando a cabo en la cabina de avión del proyecto europeo GRA.

REFERENCIAS

- 1. STOKES-GRIFFIN C.M., COMPSTON P., MATUSZKY T.I., CARDEW-HALL M.J., (2013). Thermal modelling of the laser-assisted thermoplastic tape placement process. Journal of Thermoplastic Composite Materials 1-28.
- 2. BARASINSKI A., LEYGUE A., SOCCARD E., POITOU A., (2014). Identification of non-uniform thermal contact resistance in automated tape placement process. International Journal of Material Forming 7(4).
- 3. YANG F., PITCHUMANI R., (2002). Healing of Thermoplastic Polymers at an Interface under Non-isothermal Conditions. *Macromolecules* 35(8).
- 4. TIERNEY J.J., GILLESPIE Jr. J.W., (2004). Crystallization kinetics behavior of PEEK based composites exposed to high heating and cooling rates. Composites: Part A. 35 547-558.
- 5. SCHLEDJEWSKI R., MIARIS, A., (2009). Thermoplastic Tape Placement by Means of Diode Laser Heating. *INTERNATIONAL SAMPE SYMPOSIUM AND EXHIBITION*; Symposium 54th.



INDUSTRUSIÓ, Flexibilidad y eficiencia en el proceso de pultrusion termoplástica mediante la introducción de una tejedora y un sistema de calentamiento por ultrasonidos

M.E. Rodríguez

Responsable Unidad Composites en ASCAMM Centro Tecnológico, España.

RESUMEN

Los composites de matriz termoplástica tienen un importante nicho de mercado en la mayoría de los sectores industriales ya que ayudan a una reducción de peso importante si se escoge la combinación de material/diseño y proceso adecuados. Además, son materiales con unas propiedades mecánicas excelentes y unas resistencias químicas inmejorables junto con su facilidad de ser re-conformados y reciclados.

No obstante, es necesario un esfuerzo en I+D para la mejora de la materia prima y poder así ofrecer una amplia gama de composites a medida bien sea mediante el desarrollo o modificación de las matrices termoplásticas como por el desarrollo de nueva combinaciones matriz-refuerzo. Por otro lado, para conseguir entrar en mercados tan competitivos como los mencionados también es crucial la modificación de los procesos ya existentes e incluso el desarrollo de nuevos procesos que permitan una cadencia productiva y una reducción del consumo energético significativos obteniendo así un coste final de pieza competitivo.

INDUSTRUSIÓ es un proyecto de I+D industrial cuyo objetivo principal es el desarrollo de una innovadora línea de pultrusión de perfiles de matriz termoplástica donde se introducen dos elementos claves: la maquina tejedora y un sistema de calentamiento por ultrasonidos. Todo ello permitirá obtener perfiles termoplásticos a medida de los requerimientos establecidos, alta cadencia productiva y mínimo consumo energético.

A lo largo del proyecto se han desarrollado diferentes hilos sintéticos que han sido mezclados con fibra de vidrio mediante diferentes técnicas consiguiendo así hilos y tejidos híbridos idóneos para ser utilizados en el proceso de pultrusión además de ofrecer unas propiedades mecánicas inmejorables.

Por otro lado, se ha comprobado que la introducción de un sistema de ultrasonidos dentro de la línea de pultrusión no solo ayuda a reducir el consumo energético del sistema sino que también mejora la velocidad de producción de los perfiles.

PALABRAS CLAVE: Composite termoplástico, pultrusion, ultrasonido, hilo híbrido, tejido híbrido, termoplástico reforzado



1. INTRODUCCIÓN

Los composites termoplásticos son aquellos que se componen principalmente por una matriz termoplástica y un refuerzo de fibra de vidrio, carbono o aramida, aunque pueden incluirse otros refuerzos como las fibras naturales o fibras metálicas.

En cuanto a la matriz, estas pueden ser resinas amorfas o semicristalinas y engloban tanto plásticos avanzados como el PEEK o el PPS, plásticos ingenieriles como la PA o el PBT o comodities como el PP. Las propiedades que aporta la matriz al material compuesto son principalmente, su tenacidad, su gran resistencia química y la reciclabilidad entre otras.

Por tanto, la combinación de matriz termoplástica con los refuerzos mencionados proporciona un material compuesto de baja densidad, muy buenas resistencias mecánicas, alta tenacidad, muy buena resistencia química y a la corrosión, reciclabilidad y posibilidad de ser re-moldeado además de la opción de poder adaptar la composición en función de los requerimientos de la pieza.

Comparado con metales tradicionales y composites termoestables, los composites termoplásticos son más ligeros, tenaces, rígidos y sostenibles. Asimismo, escogiendo el proceso productivo adecuado, es posible producir piezas en gran volumen. En muchos casos, son dignos sustitutos de aluminios, aceros o titanio siendo 60% más ligeros y 600% más rígidos que el acero y 30% más ligero que el aluminio, poseen una tolerancia al calor mejorada, son 200% más tenaces que los composites de matriz termoestable. Además, presentan mayor resistencia a la compresión, una elevada vida útil, su producción y manipulación no es tóxica y son reciclables.

1.1 Composites termoplásticos

Los composites termoplásticos se pueden agrupar en 3 categorías principales (Figura 1):

- Composites termoplásticos a partir del compounding
- Termoplásticos reforzados con fibras continuas (Continuous fibre reinforced thermoplastics)
- Composites termoplásticos avanzados (Advanced thermoplastic composites)



Figura 1: Gráfica comparativa de los diferentes composites termoplásticos y con respecto a los composites termoestables en cuanto a prestaciones y coste.

El primer grupo, composites termoplásticos a partir del compounding, son aquellos compuestos termoplásticos obtenidos a partir de una matriz termoplástica en forma de granza y la aditivación de cargas o fibras de refuerzo mediante el proceso de extrusión - compounding. Estos materiales son ampliamente utilizados en la industria de transformación del plástico ya que se consigue mejorar de forma importante muchas propiedades de los plásticos puros como las resistencias mecánicas, la resistencia la temperatura e incluso el peso final de pieza.

Los termoplásticos reforzados con fibra continua (CFRT), están formados por una matriz termoplástica, normalmente PP, PA o PBT y fibras continuas de vidrio, aramida o carbono entre otras. Estos materiales están en mercado desde hace varios años pero todavía es necesario invertir en investigación y desarrollo para mejorar las propiedades de matrices, refuerzos, tipos de tejidos así como la variabilidad en su composición para poder fabricar piezas a medida de los requerimientos establecidos por diseñadores e ingenieros de producto.

Este tipo de compuestos se pueden encontrar en forma de hilos híbridos, tejidos híbridos, placas impregnadas, láminas o cintas y los procesos de transformación son similares a los procesos de fabricación de composites termoestables como el moldeo mediante bolsa de vacío o diafragma, termoconformado/estampación, pultrusion o filament winding entre otros. En todos estos casos es importante tener en cuenta que no se manejan resinas líquidas y que el aporte de calor se dirige a la fusión de la matriz ya que en este tipo de composites no hay un proceso de curado ni post-curado.

El último grupo dentro de los plásticos reforzados son los composites termoplásticos avanzados (ATC). Estos materiales son muy similares a los anteriores en cuanto a tipología y procesos de fabricación. La diferencia más considerable es el tipo de matriz termoplástica, ya que son plásticos avanzados como el PEEK, PEKK, PPS o PAI, con muy altas propiedades mecánicas y temperaturas de uso en continuo cercanas a los



300°C. Normalmente van combinados con fibras de carbono o aramida y se utilizan en forma de pre-impregnados unidireccionales aunque es posible encontrar otras combinaciones como hilos y tejidos híbridos y placas pre-impregnadas. El inconveniente principal de estos materiales, además de su alto coste, son las temperaturas de procesado, ya que en algunos casos es necesario alcanzar los 400°C para fundir la matriz y conformar la pieza lo que se traduce en problemas de manipulación e inversiones importantes en cuanto a maquinaria y utillajes.

En resumen, podemos afirmar que los plásticos reforzados tienen un importante nicho de mercado en muchos sectores siendo el sector transporte uno de los más beneficiados con el desarrollo de estos materiales ya que pueden proporcionar una reducción de peso importante si se escoge la combinación de material/diseño y proceso adecuados, son materiales con unas propiedades mecánicas excelentes y unas resistencias químicas inmejorables además de su facilidad de ser re-conformados y reciclados.

2. PULTRUSION DE PERFILES DE COMPOSITE DE MATRIZ TERMOPLÁSTICA

La pultrusión es un proceso productivo continuo orientado a obtener perfiles de material compuesto de sección constante, de cualquier longitud y eje rectilíneo. Los refuerzos utilizados tienen forma de roving, mat, tejidos de fibra de vidrio, fibra de carbono, kevlar, basalto u otros; y, después de su impregnación con una adecuada matriz polimérica (resina, cargas minerales, pigmentos, aditivos), pasan a través de una estación de pre-formado y una hilera calefactada que configura el lay up necesario para conferir al perfil las propiedades deseadas.

Esta tecnología de fabricación permite fabricar perfiles con elevadas propiedades mecánicas y bajo peso debido a su alto contenido en fibras de refuerzo (más de un 60%) y la baja densidad tanto de la matriz polimérica como del refuerzo. Si además escogemos una matriz termoplástica podemos tener piezas re-conformables, es decir, una vez fabricado el perfil, podemos curvarlo mediante aporte de calor y presión.

Por otro lado, si comparamos el proceso de pultrusión con otros procesos de conformado de composites podemos ver algunas ventajas evidentes; al ser un proceso continuo es posible conseguir una alta cadencia productiva, la inversión en utillajes no es elevada y además, con un mismo molde se pueden fabricar piezas con diferentes características en función de la matriz y refuerzos escogidos en cada caso.

Aunque el proceso de pultrusion de perfiles de composite termoplástico es muy similar a la fabricación de perfiles reforzados de matriz termoestable existen diferencias significativas en cuanto a la tipología y manipulación de la materia prima, el diseño de la hilera de conformado y características del perfil.

En el caso de la pultrusión de composites termoplásticos, la hilera es alimentada por hilos y/o tejidos compuestos de fibras de termoplástico y fibras de refuerzo. Estos hilos deben pasar por un horno para fundir el termoplástico y posteriormente entrar en una hilera donde se conforma el perfil. Por tanto, una línea de pultrusión de termoplástico está compuesta por un sistema de alimentación de hilos o tejidos, un sistema de guiado, un pre-formado, un horno para fundir la matriz, una hilera de consolidado y un puller. Al ser un proceso relativamente nuevo, existen muchas carencias que hacen que la tecnología no esté suficientemente desarrollada y madura para obtener perfiles con las propiedades y coste lo suficientemente competitivos.

Uno de los factores más importante a mejorar es el aporte de calor necesario para fundir el termoplástico y conseguir así conformar el perfil. Las soluciones encontradas consisten en la implementación de un horno dentro de la línea lo suficientemente potente capaz de fundir o reblandecer el haz de hilos o tejidos antes de entrar en la hilera, lo que significa un consumo energético muy elevado e incluso poco eficaz en muchos casos, debido a la baja conductividad térmica de los termoplásticos.

Por otra parte, el diseño de hilera es crucial tanto para lograr una fusión completa que impregne todas las fibras como para obtener un perfil consolidado con buena cadencia productiva.

2.1 Industrusió

INDUSTRUSIÓ es un proyecto colaborativo subvencionado por la agencia ACCIÓ de la Generalitat de Catalunya dentro de su programa NUCLIS, donde participan cuatro empresas y dos centros tecnológicos: Grober S.A. (SAGROBER), líder del proyecto, empresa textil dedicada a la fabricación de tejidos técnicos y con una línea de negocio de composites para aplicaciones industriales y, como socios, Anglés textil S.A. (ANTEX), fabricante de fibras sintéticas, Construcciones Metalúrgicas Especiales S.A. (RUIS-COMATEX), empresa fabricante de maquinaria textil, ULTRASION S.L., empresa de base tecnológica dedicada al desarrollo, la fabricación y explotación comercial de soluciones industriales basadas en ultrasonidos de alta potencia, CETEMMSA, centro tecnológico de servicios de I+D que aporta el conocimiento y los laboratorios de tejidos de alto rendimiento, y ASCAMM, centro tecnológico de diseño y producción industrial, que aporta el conocimiento y los laboratorios de composites y fabricación avanzada.

En el proyecto se ha estudiado el proceso de pultrusión de perfiles complejo de composite termoplástico desde diferentes ámbitos; nuevos tejidos híbridos a medida de la aplicación fabricado en línea, aumento de la cadencia productiva mediante la mejora en el diseño de la hilera y la introducción de un sistema de ultrasonidos, y mejora de la eficiencia energética utilizando los ultrasonidos como fuente de energía, para conseguir una mejora en el proceso productivo y en la calidad final del perfil (Figura 2).



Figura 2: Esquema general del proyecto INDUSTRUSIÓ



Por tanto, el objetivo principal de INDUSTRUSIÓ es el desarrollo de una innovadora línea de pultrusión de perfiles de matriz termoplástica donde se introducen dos elementos claves como son la máquina tejedora y un sistema de calentamiento eficiente como son los ultrasonidos. Todo ello permitirá obtener perfiles termoplásticos a medida de los requerimientos establecidos, alta cadencia productiva y mínimo consumo energético con un coste competitivo.

A lo largo del proyecto se han desarrollado diferentes hilos sintéticos que han sido mezclados con fibra de vidrio mediante diferentes técnicas consiguiendo así un hilo híbrido idóneo para ser utilizado en el proceso de pultrusión además de ofrecer unas propiedades mecánicas inmejorables. También han sido desarrollados diferentes estructuras de tejidos con el fin de conocer los límites del hilo híbrido como sus propiedades mecánicas una vez consolidado.

Por otro lado, se ha comprobado que la introducción de un sistema de ultrasonidos dentro de la línea de pultrusión no solo ayuda a reducir el consumo energético del sistema sino que también mejora la velocidad de producción de los perfiles ya que se consigue disminuir la fricción de los hilos y tejidos a la entrada de la hilera y se necesita menor tiempo de residencia en la zona caliente al entrar los hilos semi-fundidos.

3. CONCLUSIONES

A falta de las pruebas finales donde se probará el sistema completo: tejedoraultrasonidos-pultrusión, ya es posible afirmar que es factible obtener perfiles pultruidos de matriz termoplástica con elevadas propiedades mecánicas en la dirección o direcciones requeridas, con una velocidad de producción y un coste acordes a la demanda del mercado.

De los resultados obtenidos a lo largo del proyecto, podemos afirmar que:

- Es posible desarrollar hilos y tejidos híbridos con altas propiedades mecánicas. Además, el diseño y fabricación de estos hilos y tejidos a medida facilitan un diseño de pieza con espesor y peso óptimos.
- La introducción de la tejedora dentro del proceso permite al transformador ofrecer perfiles a medida de forma ágil y eficaz.
- El correcto diseño de la hilera evita la introducción de un horno de precalentamiento además de conseguir una fusión homogénea y un conformado eficaz.
- La introducción de un sistema de ultrasonidos previo a la hilera, reduce de forma significativa el consumo energético además de reducir el tiempo de conformado.



Fabricación rápida y eficiente de componentes en composite mediante tecnologías y equipamiento de baja inversión

R. Mezzacasa, M. Segura, X. Irastorza, I. Harismendy, A. Iriarte Area Estructuras en Composites, División Industria y Transporte, Tecnalia, España.

RESUMEN

Diferentes desarrollos de TECNALIA han permitido integrar una solución de proceso completa orientada a la fabricación rápida, flexible y eficiente de componentes en composite mediante instalaciones avanzadas de inversión reducida basadas en células automatizadas flexibles, procesos de baja presión así como utillajes ligeros, flexibles y eficientes energéticamente. Este proceso avanzado fuera de autoclave con sus correspondientes fases y operaciones se orienta a componentes en material compuesto fundamentalmente de tamaño medio/ pequeño para sectores como automoción, aeronáutica y otros. Las diferentes fases de los procesos desarrollados incluyen: corte de telas/ preparación de kits de manera automática, preformado automatizado, generación de preformas altamente integradas, compactación rápida, flexible y eficiente con tecnologías de utillajes ligeros y autocalefactados así como inyección- llenado (si lo hubiere) y compactación/ polimerización rápida con resinas de alta reactividad si bien procesables a baja presión.

PALABRAS CLAVE: composites, fabricación, automatización.

1. INTRODUCCIÓN

1.1 Contexto

Los materiales compuestos son los candidatos principales orientados a obtener estructuras y componentes ligeros para mejorar la eficiencia y sostenibilidad en los medios de transporte. Sus principales ventajas son el bajo peso (mayores prestaciones, mayor capacidad de carga y menores consumos de combustible y emisiones) además de la posibilidad de integrar elementos y así reducir uniones.

Para ello, el reto principal es conseguir reducir el coste de fabricación de estos materiales a lo largo de toda la cadena, desde el coste de las materias primas hasta el coste del proceso optimizando dichos procesos y aumentando el nivel de automatización. Sin embargo, los actuales procesos más avanzados y automatizados de fabricación utilizados en aeronáutica (basados en tecnologías como ATL/ AFP y autoclaves) y automoción (basados procesos como HP-RTM/ C-RTM) conllevan una inversión muy alta en equipamiento lo cual puede suponer una barrera para ciertas empresas y para una mayor utilización de estos materiales en nuevos sectores emergentes como automoción y otros. Al mismo tiempo, el consumo energético



involucrado en estos procesos basados en autoclave o en moldes de gran masa para procesos de alta presión es también un aspecto a mejorar.



Fig 1.- Reducción de costes necesaria para la introducción de los composites en automoción (fuente: grupo VW)

Para ello, el reto principal es conseguir reducir el coste de fabricación de estos materiales a lo largo de toda la cadena, desde el coste de las materias primas hasta el coste del proceso optimizando dichos procesos y aumentando el nivel de automatización (Fig 1). Sin embargo, los actuales procesos más avanzados y automatizados de fabricación utilizados en aeronáutica (basados en tecnologías como ATL/ AFP y autoclaves) y automoción (basados procesos como HP-RTM/ C-RTM) conllevan una inversión muy alta en equipamiento lo cual puede suponer una barrera para ciertas empresas y para una mayor utilización de estos materiales en nuevos sectores emergentes como automoción y otros. Al mismo tiempo, el consumo energético involucrado en estos procesos basados en autoclave o en moldes de gran masa para procesos de alta presión es también un aspecto a mejorar.

En este contexto, diferentes desarrollos de TECNALIA han permitido integrar una solución de proceso completa orientada a la fabricación rápida, flexible y eficiente de componentes en composite mediante instalaciones avanzadas de inversión reducida basadas en células automatizadas flexibles, procesos de baja presión así como utillajes ligeros, flexibles y eficientes energéticamente.

1.2.- Procesos actuales avanzados y automatizados de fabricación basados en tecnologías como ATL/ AFP y autoclaves:

Este tipo de procesos están siendo utilizados de manera cada vez más importante en aplicaciones de aeronáutica por sus ventajas en cuanto a automatización y alta calidad del material obtenido. Sin embargo, presentan una dificultad para ser tecnologías que puedan ser asumidas por empresas de tamaño pequeño/ medio puesto que suponen una gran inversión en los equipamientos necesarios como la propia máquina de ATL/ AFP y el correspondiente autoclave.

1.3.- Procesos actuales avanzados y automatizados de fabricación utilizados en automoción, basados procesos como HP-RTM/ C-RTM:

Este otro tipo de procesos basados en fibra seca están siendo utilizados de manera cada vez más importante en aplicaciones de automoción también por sus ventajas en cuanto a automatización, alta productividad y posibilidad de integración. Sin embargo, de la misma manera, presentan una dificultad para ser tecnologías que puedan ser asumidas



por empresas de tamaño pequeño/ medio puesto que suponen una gran inversión en los equipamientos necesarios como las propia máquinas de inyección y especialmente las prensas asociadas.

1.4.- Nuestra solución: Fabricación rápida y eficiente de componentes en composite fuera de autoclave mediante tecnologías de baja inversión

Ante esta situación, las soluciones de fabricación rápida basadas en procesos flexibles, eficientes y fuera de autoclave mediante equipamiento de baja inversión con células automatizadas y procesos de baja presión con utillajes ligeros son soluciones muy prometedoras como se puede ver a continuación.

2.- PROPUESTA DE PROCESO FUERA DE AUTOCLAVE (OOA)

Las soluciones desarrolladas por TECNALIA abordan las diferentes fases del proceso incluyendo:

- corte de telas/ preparación de kits de manera automática
- preformado automatizado
- generación de preformas altamente integradas
- compactación rápida, flexible y eficiente con tecnologías de utillajes ligeros y autocalefactados
- inyección- llenado (si lo hubiere)
- compactación/ polimerización rápida con resinas de alta reactividad procesables a baja presión

En la figura siguiente se muestra un posible layout de proceso que implementa todas estas fases con las soluciones de proceso desarrolladas por TECNALIA.



Fig. 2.- posible layout de proceso con las soluciones desarrolladas por TECNALIA

3.- PREFORMADO AUTOMATICO CON BINDERS (TECNACOMP)

En este desarrollo Tecnalia busca dar respuesta a las necesidades de los principales sectores usuarios de piezas de composite (especialmente automoción y aeronautica) mediante la concepción, desarrollo y puesta a punto de una nueva célula de producción para la fabricación automatizada de preformas en material compuesto (ver Fig 3), basada en la deposición de fibra seca con ligante [1].





Fig 3.- célula de producción para la fabricación automatizada de preformas desarrollada por TECNALIA

La célula es capaz de identificar, capturar, mover y colocar en moldes con superficies 3D, patrones 2D de tejidos de diferentes materiales (típicamente fibras de carbono, vidrio y aramida) y posteriormente realizar la compactación de las diferentes capas mediante aplicación de presión o vacío y temperatura de forma simultánea. Adicionalmente, el sistema evalúa autónomamente la calidad de la deposición de cada patrón así como de la preforma final realizada previo a su introducción en el molde de RTM (Fig 4).



Fig 4.- funcionalidades de la célula de pick & place & drape desarrollada por TECNALIA

Para poder depositar las telas sobre superficies de geometría compleja el dispositivo de manipulación adapta la posición de las ventosas de la garra previamente a la deposición del patrón para así adecuar la geometría del mismo a la del molde (Fig 5).



Fig 5.- Simulación de la función de pre drapeado que permite realizar la célula TECNACOMP



Una vez colocadas todas las capas de tela requeridas por la preforma que se está fabricando, se procede a la compactación. Para ello se ha diseñado un sistema *one-shot* basado en una membrana de silicona de alta elongación, especial para el conformado de formas 3D. Mediante la aplicación de vacío, la membrana se adapta a la forma del molde, permitiendo la compactación de los tejidos y la consolidación de la preforma, mediante la activación térmica del ligante.

Las ventajas principales de la célula desarrollada son las siguientes:

-Fabricación totalmente automatizada de preformas secas complejas.

-Reducción del tiempo de producción de varias horas (producción manual) a minutos.

- Minimización de desperdicio de fibra de carbono

-Sistema de manipulación y compactación flexible adaptable a un amplio rango de geometrías.

-Bajo consumo de energía debido al calentamiento selectivo implementado.

-Control de calidad y repetitividad incorporado.

-Amplio rango y tipo de materiales a utilizar significativo, incluyendo preformas de diferentes tipos de CF y GF.

Actualmente se han solicitado varias patentes internacionales centradas en los innovadores sistemas de manipulación, compactación y calentamiento desarrollados en el mismo (Fig 6).



Fig 6.- Simulación de posible implementación industrial

4.- FABRICACION RAPIDA DE PIEZA FINAL CON PREPREGS DE CURADO RAPIDO FUERA DE AUTOCLAVE (Proyecto LOWFLIP)

El desarrollo de la célula descrito en el apartado anterior, se está adaptando y evolucionando para su utilización no ya en la producción de preformas sino también de piezas finales (Fig 7, 8 y 9). Este desarrollo se está realizando en el marco del proyecto LOWFLIP. Los principales retos de esta evolución son los siguientes:

- Evolución y adaptación del concepto de proceso y célula para procesar materiales preimpregnados (semipregs) incluyendo:
 - Manipulación automática de los patrones de material preimpregnado así como de núcleos de espuma para aplicaciones de estructuras sándwich
 - Soluciones de proceso y utillaje que permitan el procesado y curado final de estos materiales preimpregnados
 - Soluciones de proceso y utillajes que permitan un calentamiento y curado rápido y eficiente para poder abordar aplicaciones de automoción





Fig 7.- Ejemplos de pruebas de manipulación automática de los materiales involucrados



Fig 8.- Soluciones de calentamiento rápido y eficiente de moldes



Fig 9.- Demostradores iniciales fabricados con el nuevo material (semipreg) desarrollado

3. CONCLUSIONES

En los desarrollos descritos anteriormente, se han desarrollado y validado a nivel de células prototipo demostradoras varias soluciones de fabricación rápida basadas en procesos flexibles, automatizados eficientes y fuera de autoclave que permiten reducir significativamente la inversión en el correspondiente equipamiento con respecto a otras tecnologías de fabricación automatizada de componentes en material compuesto.

AGRADECIMIENTOS

Se agradece a la Comisión Europea por el apoyo y la financiación en el proyecto LOWFLIP bajo el programa marco FP7.

REFERENCIAS

 MEZZACASA, R. ESTENSORO, F J. COLLADO, V. (2012) "Fully integrated energy-efficient3D preforming". JEC Composites Magazine N°77, December 2012. pp 48-50.



Aplicación del proceso de fabricación con útiles de curado por fuera de bolsa de vacío ('bolsa directa') a los larguerillos de un ala

Y. Míguez¹, A. Pérez¹, J. Jordán¹, L. Álvarez-Antoñón², A. Gordo³

1. Departamento de Ingeniería de Fabricación, AIRBUS, España.

2. Departamento de Ingeniería de Fabricación, CT Ingenieros, España.

3. Industrial SPC, CT Ingenieros, España.

yolanda.miguez@airbus.com

RESUMEN

Los paneles rigidizados de material compuesto pueden ser coencolados (rigidizadores curados-panel fresco o rigidizadores frescos-panel curado), encolados secundarios (panel y rigidizadores curados) o cocurados (panel y rigidizadores en fresco). Los métodos de fabricación asociados a los distintos tipos son conocidos en la industria, si bien, actualmente, se está trabajando en un procedimiento novedoso asociado al encolado de larguerillos en 'T' sobre paneles previamente curados (ala A350).

Este procedimiento ha pasado a denominarse 'bolsa directa' y difiere del método convencional de coencolado de larguerillos en 'T' en fresco en que los útiles empleados para el curado no están en contacto con los laminados, sino con la bolsa de vacío. Las ventajas asociadas a este método radican en la uniformidad de la línea de encolado y la calidad dimensional de la pieza final. Además, en un paso posterior, este método de fabricación permitiría la eliminación del recanteado de los larguerillos y facilitaría la implementación del cocurado en la fabricación de la pieza.

Para conseguir la implantación del proceso de 'bolsa directa' ha sido necesario desarrollar una nueva configuración de bolsa de vacío empleándose materiales auxiliares diferentes a los usados habitualmente, algunos de los cuales están aún en proceso de calificación, y un nuevo sistema industrial, clave para garantizar la calidad interna de la pieza fabricada y la productividad necesaria.

Actualmente, se han realizado varios demostradores escala 1:1 del revestimiento inferior y superior del ala del avión A350, así como dos revestimientos válidos para vuelo. Si bien, todavía es necesario continuar trabajando en la configuración de la bolsa de vacío para conseguir que sea un proceso totalmente industrial.

PALABRAS CLAVE: Larguerillos en T, bolsa directa



1. INTRODUCCIÓN

Con el proceso de fabricación convencional de piezas como el HTP del A380 o la versión 900 del ala del A350 (larguerillos en fresco encolados a revestimientos curados, empleando útiles de curado en contacto directo con los larguerillos), se obtiene una buena calidad, pero no es posible evitar ciertas 'desviaciones' tales como el 'sombrero mejicano', la falta de uniformidad de la línea de encolado y que haya una zona del pie de los larguerillos cercana a los útiles de curado que se considere como no trabajante. Las figuras 1 y 2 muestran detalles de dicha zona de los larguerillos.



Fig. 1: Detalle del pie del larguerillo fabricado con útiles de curado dentro de la bolsa de vacío. En la micrografía se indica la distancia del final de las capas a 90° al borde teórico del larguerillo (moldeado por el angular).



Fig. 2: Detalle del pie del larguerillo fabricado mediante bolsa directa. La distancia en este caso no indica la falta de longitud de las telas respecto al valor teórico, puesto que el borde no está moldeado a dicho valor teórico. Tan sólo indica el tamaño del menisco de resina, adhesivo y fibras a 0º que se origina. La longitud efectiva del pie debe determinarse midiendo de extremo a extremo del larguerillo, tal y como se aprecia en la figura 3.



Fig. 3: Medida del ancho efectivo del pie del larguerillo realizado con bolsa directa.

El proceso denominado 'bolsa directa' elimina las desviaciones anteriormente descritas, si bien lleva asociado otras discrepancias como ondulaciones en los radios que han sido validadas gracias a una campaña de ensayos para la pieza en la que se ha implementado (ala A350 v1000). La eliminación de las desviaciones se consigue gracias a que la compactación de los larguerillos en fresco durante el curado la realiza la propia bolsa de vacío, mientras que en la fabricación convencional los larguerillos son compactados y moldeados por los útiles de curado. La figura 4 muestra la situación de los útiles de curado respecto a la bolsa de vacío en el proceso convencional y en el de 'bolsa directa'.



Fig. 4: Proceso habitual, útiles de curado dentro de la bolsa de vacío. Proceso de bolsa directa, útiles de curado por fuera de la bolsa de vacío, unidos mediante presión mecánica (pinzas)

En la figura 5 se aprecia que el aspecto de los larguerillos fabricados con angulares por



fuera de bolsa es ligeramente distinto del de los larguerillos fabricados con angulares por dentro de bolsa (radios no moldeados por los útiles).





Fig.5: Larguerillos fabricados con bolsa directa

2. MATERIALES AUXILIARES

En el proceso de bolsa directa, son los materiales auxiliares los que están en contacto con los laminados en fresco, así pues, ya que el acabado superficial lo dan dichos materiales y no los útiles de curado, es necesario emplear materiales auxiliares 'distintos' de los empleados habitualmente.

En una bolsa de vacío habitual (con útiles de curado dentro de la misma) se emplean: película separadora, aireador y película de bolsa de vacío. En una bolsa de vacío empleada en el proceso de bolsa directa se emplean los mismos materiales, si bien, la película separadora debe tener un acabado mate o ser pelable más película separadora habitual (sin acabado mate) para evitar reparaciones cosméticas, y, el tejido aireador, debe ser de poca densidad para ajustarse bien a los radios.

3. ÚTILES DE CURADO

Debido a que los útiles de curado no moldean el larguerillo, la geometría de dichos útiles se simplifica en gran medida. Los útiles de curado sólo evitan la desviación del alma del larguerillo del plano vertical y ayudan a acoplar, en la mayor medida posible, la bolsa de vacío al radio del larguerillo, así que no es necesario que cubran completamente la parte superior del mismo. Además, la película separadora actúa como retenedor de resina, y no es necesario emplear perfiles de silicona para ello, ni, por tanto, que los útiles de curado dispongan de acanaladura para los mismos. La figura 6 muestra la simplificación de los útiles de curado para 'bolsa directa' respecto a los del proceso convencional.



Fig.6: Comparación entre los útiles de curado del proceso habitual y los de bolsa directa.



4. APLICACIÓN DEL PROCESO A LOS LARGUERILLOS DEL ALA A350

El ala del A350 es la primera ala de un avión Airbus cuyos revestimientos (con larguerillos en T) son fabricados con el proceso de coencolado de larguerillos en fresco sobre piel curada.

En la versión 1000 se ha implementado por primera vez el proceso de bolsa directa (aún está en fase de industrialización).

La SPC ('Stringer Production Cell' o 'Célula de producción de larguerillos') ya estaba completamente industrializada cuando se decidió implementar este proceso, lo que supuso una limitación a la introducción del proceso de bolsa directa.

En el proceso habitual de fabricación del ala, los larguerillos se colocan de uno en uno sobre la piel previamente curada, y, una vez colocados se realiza una bolsa de vacío 'total' que cubre todo el conjunto (todos los larguerillos + piel) y se cierra en el contorno del útil de curado de la piel.

En el proceso de bolsa directa, al ser obligatorio mantener la colocación individual de cada larguerillo sobre la piel, fue necesario colocar bolsas individuales para cada larguerillo entre los útiles de curado. Estas bolsas de vacío llevan situadas en cada lateral líneas de masilla. Dichas líneas al colocarse un larguerillo sobre la piel, una vez colocado el adyacente, deben coincidir.

Una vez colocados los larguerillos, y cerrada la bolsa en el contorno, unos rodillos repasan las líneas de masilla para asegurar el correcto sellado.

Así pues, el flujo de fabricación es el que se indica en las siguientes figuras (figuras 7, 8 y 9):



Fig. 7: <u>Primer paso:</u> El larguerillo se sitúa sobre los materiales de su bolsa de vacío (una bolsa por larguerillo), colocados a su vez sobre los útiles de curado.





Fig. 8: <u>Segundo paso:</u> Cada larguerillo se sitúa individualmente sobre la piel curada. Las líneas de masilla de la bolsa de un larguerillo coinciden con las de los adyacentes.



Fig. 9: <u>Tercer paso:</u> Se cierra la bolsa en el contorno y se repasan las líneas de masilla de manera automática.

5. CONCLUSIONES

El proceso de bolsa directa conlleva una mejor calidad interna de los larguerillos, lo que conlleva unas estructuras más eficientes (por ejemplo, se reduce el peso al disminuir 'la zona muerta' del pie de los larguerillos), aunque supone un reto tecnológico en cuanto a industrialización se refiere.

AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer a los compañeros de las organizaciones de OMC y OMK, Producción e Ingeniería de Airbus y al personal subcontratado (CT Ingenieros y Alten) su colaboración, no en este artículo, sino en la implementación del proceso expuesto en la fabricación de la versión 1000 del A350.

Y queremos hacer mención especial a Cèdric Moreul, cuyo esfuerzo y dedicación ayudaron a poder fabricar una de las zonas de geometría más complejas del WLC (el encastre).



Automatización de procesos de fabricación de materiales compuestos usando fibra de carbono seca y su industrialización (AFIS)

P. Tabarés, F. J. Chamorro, J. Cuenca Fundación para la Investigación, Desarrollo y Aplicación de Materiales Compuestos (FIDAMC), Madrid, España Patricia.Tabares.F@fidamc.es

RESUMEN

Los materiales compuestos se han usado ampliamente en la industria aeronáutica, siendo la fibra de carbono preimpregnada el material elegido por los fabricantes debido a su alto grado de desarrollo en lo relativo a la automatización. En este sentido, los procesos de fibra seca no han llegado a alcanzar los mismos niveles de industrialización, aunque parece ser una tecnología de bajo coste y con una alta productividad.

El objetivo de este proyecto es desarrollar los métodos de fabricación con fibra de carbono seca hasta obtener un proceso automatizado, robusto y eficiente, y que podrá competir con los procesos típicos de preimpregnado en lo relativo a fabricabilidad, ratio, rendimiento y coste. Las partes seleccionadas para el estudio son estructuras complejas, como largueros del estabilizador horizontal, vigas de fuselaje y revestimientos reforzados.

El proceso incluye el desarrollo de una máquina de posicionado de fibra seca para permitir el posicionado de tows de fibra seca de anchura ½", el estudio del proceso de tufting para mejorar la manipulación y las propiedades ante la propagación de grietas, el desarrollo de procesos de conformado de alta productividad para partes complejas y el estudio de rollforming para largos perfiles.

Todos estos métodos han sido diseñados para crear laminados y partes con suficiente permeabilidad para llevar a cabo procesos de infusión como "Vacuum Assisted Process". En este sentido, el control de "gaps" entre tows es un factor importante.

Los estudios realizados han presentado ciertas restricciones dependiendo éstas del material usado así como de la pieza en cuestión. Esto también confirma que la automatización de los procesos de fibra seca puede llegar al nivel de las tecnologías de preimpregnado en lo relativo a fabricabilidad y coste, y a la par en términos de rendimiento.

PALABRAS CLAVE: fibra seca, carbono, compuestos, automatización, conformado.



1. INTRODUCCIÓN

En el campo de la aeronáutica, los avances en automatización con la industrialización de máquinas de ATL (Automated Tape Laying) y AFP (Automated Fiber Placement) y de los procesos de conformado en prensa (press-forming), permiten actualmente encintar y conformar grandes piezas de fibra preimpregnada en poco tiempo y con una calidad y prestaciones controladas, que unido al reducido peso y buen comportamiento mecánico ha extendido el uso de material compuesto en la estructura del avión, superando a los materiales metálicos en los últimos modelos de Airbus y Boeing (A350 – 55%, B787 – 50% del peso estructural).

Si se tiene en cuenta que las estimaciones de mercado de aviones civiles de los grandes fabricantes indican que se producirán en torno a 25.000 aviones a lo largo de los próximos 20 años, la necesidad de buscar alternativas que permitan producir aviones de manera más productiva y con unos menores costes de producción (en resumidas cuentas que permitan una mayor capacidad competitiva y asegurando por encima de todo un mayor respeto al medio ambiente), se hace imperiosa.

El problema principal es que el aumento de materiales compuestos en la aeronáutica no ha venido acompañado de alteraciones significativas en los procesos de fabricación. Si bien es cierto que los procesos se han ido optimizando y mejorando, la tecnología de materiales compuestos para aplicaciones aeronáuticas se sigue basando casi exclusivamente en materiales termoestables preimpregnados de fibra de carbono que se depositan automáticamente, se someten a compactación intermedia mediante bolsas de vacío y finalmente se curan en autoclaves de grandes dimensiones.

Para lograr los niveles de productividad que exige el mercado actual y futuro, el presente proyecto propone emplear la fibra seca y un proceso de infusión como alternativa al material prepeg. El objetivo principal es la automatización de procesos de fabricación en fibra seca mediante:

- Automatización del encintado de laminados de fibra seca.
- Soluciones de conformabilidad de los laminados.
- Procesos de cosido para unión de componentes de fibra.

Durante el desarrollo del proyecto se espera obtener un nuevo proceso productivo para piezas de la industria aeronáutica por medio de fibra seca, permitiendo fabricar de manera mucho más productiva, económica y ecológica frente a la fabricación actual con el prepeg. Asimismo, se espera poder fabricar piezas de geometrías complejas que actualmente no pueden fabricarse de manera productiva y fiable con materiales compuestos, lo que no permite seguir reduciendo más el peso de los aviones. La reducción del peso de los aviones implica un menor consumo de combustible.

Este proyecto, financiado por el CDTI, se está llevando a cabo dentro del consorcio integrado por las empresas M. Torres, Airbus Group y Airbus Group Innovations, contando con la colaboración del centro de investigación FIDAMC, implicado en todo el desarrollo del proyecto, *según CDTI* [1].



2. DESCRIPCIÓN DE LOS TRABAJOS REALIZADOS

2.1 Desarrollo del material.

La fase inicial del proyecto consistió en el desarrollo de materiales óptimos para el proceso en estrecha colaboración con el suministrador de material.

También dentro de esta fase se han realizado análisis desde el punto de vista físicoquímico, morfológico y mecánico, con el objetivo de comprobar las prestaciones de los materiales así como de optimizar los parámetros de procesado (encintado, conformado, infusión y curado). Uno de los puntos clave dentro de este desarrollo es la evaluación de los distintos tipos de ligante (binder) de cada material, cuyo comportamiento condiciona en gran medida las etapas posteriores del proceso.

Finalmente dos materiales han sido preseleccionados: Hi-tape (Hexcel), *según Hexcel Conference* [2] y TX1100 (Cytec), *según Cytec Conference* [3], ambos con formato para laminado automático con máquina de Fiber Placement y anchura ¹/₂".

2.2 Automatización de laminados en fibra seca.

El objetivo general de esta actividad es desarrollar una tecnología de encintado automático de alta productividad para laminados en fibra seca que permita un posterior conformado. Para ello se han analizado las características del material a utilizar, el sistema de calentamiento que permita consolidar el material a medida que se va encintando y el diseño del cabezal para obtener una mayor flexibilidad del proceso.

En lo relativo al diseño del cabezal, el cual se ilustra en la Figura 1, se ha optado por montar las bobinas de material en el propio cabezal, de forma que permita reducir la tensión de encintado e intercambiar más rápidamente el cabezal pudiendo de esta forma usar la misma máquina para encintado de fibra seca y de prepreg sólo cambiando el cabezal.



Fig. 1. Cabezal para encintado de fibra seca desarrollado dentro del proyecto.



2.3 Estrategias de activación selectiva del binder.

Tal y como se ha comentado anteriormente es necesario un proceso de conformado posterior al laminado en plano en el que los parámetros de activación son críticos. Es por esto por lo que se han estudiado las distintas estrategias de activación con el fin de facilitar el conformado, sin permitir desviaciones en las orientaciones de las fibras respecto al diseño. Dicho proceso de conformado introduce el requerimiento de deslizamiento de las capas entre sí en ciertas zonas. En función del material, en estas zonas hay que evitar una consolidación total del laminado, que no permitiría este deslizamiento y por tanto generaría arrugas durante el conformado. Asimismo, se han realizado estudios para permitir el encintado de capas con steering.

2.4 Automatización del conformado en fibra seca.

En este campo el objetivo ha sido desarrollar tecnologías para conformado de fibra seca que se adecúen a las necesidades específicas de cada componente.

Uno de los componentes a obtener han sido los larguerillos del ala, del estabilizador horizontal o de paneles de fuselaje. Se ha buscado un proceso de conformado en continuo que permite una elevada automatización y altas cadencias de fabricación. Se trata del proceso de rolltrusión, consistente en ir dando forma al laminado a través de un tren de rodillos calefactados, que fuerzan al laminado a adaptarse progresivamente a la forma de un útil macho también calefactado, que dará lugar a la geometría final del perfil, tal y como se muestra en las imágenes de la Figura 2.



Fig. 2. Imágenes de máquina de rolltrusión desarrollada.

Por otro lado, dentro del proyecto también se han desarrollado métodos de conformado aplicables a componentes complejos como largueros del estabilizador horizontal y vigas de fuselaje. Para los largueros se ha seleccionado el método de doble membrana o doble diafragma, que crea tensiones 2D en la preforma en ambas caras (ver Figura 3). La relación de presiones es importante para que el diafragma no se abra y haya correcta fricción entre capas.



Fig. 3. Proceso de conformado mediante doble membrana de un larguero.



Para las vigas de fuselaje, y debido a las mayores curvaturas de estas piezas, el método de conformado seleccionado ha sido el conformado en prensa, el cual consiste en la introducción del laminado entre seis módulos metálicos, tal y como se muestra en la Figura 4. Los módulos centrales se desplazan hacia abajo mientras que los laterales sujetan el laminado pero permitiendo el deslizamiento de éste entre la holgura existente entre módulos. De esta forma el laminado queda confinado y si minimiza la formación de arrugas.



Fig. 4. Proceso de conformado mediante prensa de una viga de fuselaje.

2.5 Desarrollo del proceso de cosido (tufting) para unión de componentes.

Se trata de desarrollar un proceso de unión mediante la colocación de hilos en la dirección z que no introduzcan tensión local en las capas superficiales ni distorsionen las fibras. Se pretende adaptar esta tecnología para su aplicación al cosido de laminados monolíticos con el fin de incrementar la tolerancia al daño en uniones cocuradas.

Para poder implementar esta tecnología se han realizado una serie de desarrollos como un nuevo dispositivo de control de tensión, el desarrollo de una nueva aguja lo suficientemente rígida para atravesar el laminado pero con un diámetro lo menor posible para evitar daño en las fibras y el desarrollo de un nuevo software de control.

Por otro lado se ha realizado un plan de ensayos para realizar la selección del hilo a utilizar, el espaciado entre puntadas, los espesores máximos a coser, etc. La Figura 5 ilustra el robot de cosido utilizado así como distintas pruebas de cosido realizadas.



Fig. 5. Robot de cosido y pruebas de cosido sobre paneles.



2.6 Implementación de la tecnología

Una vez desarrolladas las actividades anteriores, la última fase del proyecto ha consistido en la fabricación de unos demostradores tecnológicos implementando las tecnologías desarrolladas. Por un lado un revestimiento rigidizado con larguerillos tal y como se muestra en la Figura 6, y por otro lado, una viga y un larguero, lo que ha permitido obtener una gran cantidad de información en lo relativo a la conformabilidad y la infusionabilidad de dichos demostradores mediante el proceso de infusión conocido como VAP (Vacuum Assisted Process).



Fig. 6. Demostrador de un revestimiento rigidizado con larguerillos en omega.

3. CONCLUSIONES

Con las tecnologías desarrolladas durante la consecución del presente proyecto se ha conseguido dar un gran salto en la automatización de procesos de fabricación en fibra seca, mediante el encintado automático de laminados de fibra seca, las distintas soluciones de conformado (doble membrana, prensa y rolltrusión), y el desarrollo de los procesos de cosido.

AGRADECIMIENTOS

Se quiere agradecer al consorcio formado para la consecución del Proyecto Afis, integrado por las empresas M. Torres, Airbus Group e Airbus Group Innovations, su participación en las distintas actividades del proyecto, así como a todo el equipo de Fidamc implicado en el desarrollo del proyecto.

REFERENCIAS

- 1. CDTI Colaborativo nacional (2012). Tecnologías automatizadas de procesos en fibra seca para fabricación y conformado de componentes de material compuesto (AFIS). *Memoria del Proyecto.*
- 2. CYTEC CONFERENCE (SEMAT 2012). Material advances for automation in resin infusion.
- 3. HEXCEL CONFERENCE (National Composite Centre, 2014). HiTape: Dry reinforcements for next generation OOA primary structures.



Simulación de la generación de tensiones y deformaciones en procesos de transformación de materiales compuestos

A. Chiminelli¹, D. Fernando¹, M. Lizaranzu¹, M.A. Jiménez¹, M. Laspalas¹.

1. División de Materiales y Componentes, ITAINNOVA - Instituto Tecnológico de Aragón, España.

achiminelli@itainnova.es

RESUMEN

El presente trabajo aborda el desarrollo de una estrategia numérica para el análisis de la generación de tensiones y deformaciones de origen térmico-químico en procesos de transformación de materiales compuestos de matriz termoestable. La misma tiene en consideración la cinética de curado de la resina, el calor generado por la reacción, la transferencia de calor molde-pieza, las contracciones/expansiones térmicas y/o químicas que sufren estos materiales durante estos procesos, así como también los cambios en las propiedades mecánicas que se producen durante la polimerización.

La metodología se basa en la integración de dos herramientas de simulación, una en la que se analiza el curado de la resina como problema térmico-químico acoplado, y otra en la que se simula la generación de tensiones y deformaciones desde el punto de vista termo-mecánico en base a los campos de temperatura y grado de polimerización obtenidos en el análisis previo.

A fin de verificar su funcionamiento, el método ha sido aplicado al análisis de una pieza concreta fabricada mediante el proceso de RTM. La similitud entre los resultados numéricos y los experimentales revela el enorme potencial de la metodología de simulación propuesta.

PALABRAS CLAVE: Simulación, materiales compuestos de matriz termoestable, tensiones y deformaciones térmico-químicas, procesos de transformación.

1. INTRODUCCIÓN

Las tensiones internas que se generan durante los procesos de transformación de materiales compuestos de matriz polimérica pueden afectar notablemente la calidad de los componentes finales, generando deformaciones indeseadas que incluso podrían dar lugar a no-conformidades en términos de tolerancias. Su estudio presenta una enorme complejidad, dado que son consecuencia de diversos fenómenos que suelen actuar en forma simultánea. En el caso de matrices termoestables es necesario considerar la contracción química debida al entrecruzamiento de las cadenas del polímero. A este efecto ha de añadirse la contracción o expansión térmica que generan los cambios de



temperatura que se producen dentro del material durante estos procesos y el cambio de propiedades mecánicas que sufre el polímero durante el curado [1]. Todos estos fenómenos se verán afectados por la evolución de la temperatura punto a punto dentro de la pieza, la cual estará condicionada por la transferencia de calor con el molde, la cinética del proceso de polimerización y la exotermia de la reacción [1-2].

Las herramientas de cálculo basadas en el método de los elementos finitos (MEF) presentan un enorme potencial de cara al análisis de procesos afectados por los fenómenos antes descritos [3-4]. En este sentido, se presenta en el presente trabajo una metodología basada en la integración de dos herramientas de simulación comerciales diferentes que permite predecir las distorsiones y tensiones internas que pueden generarse durante la fabricación de componentes con este tipo de materiales y procesos.

2. METODOLOGÍA DE SIMULACIÓN

La metodología propuesta se basa en la integración de dos herramientas de simulación MEF: Pam-RTM para la ejecución del cálculo térmico-químico acoplado y Abaqus Standard para la ejecución del cálculo termo-mecánico (Figura 1).



Fig. 1. Esquema de la estrategia de simulación propuesta.

En el primer bloque se aborda principalmente la simulación del proceso de polimerización de la resina, contemplando:

- Modelo de cinética de curado de la resina.
- Calor generado durante la reacción de curado.
- Transferencia de calor entre el molde y la pieza (simulándose el sistema de calefacción) y entre el molde y el exterior.
- Anisotropía del material (desde el punto de vista de la conductividad térmica).

Pam-RTM permite también simular el proceso de inyección, a fin de analizar por ejemplo tiempos de llenado, presiones o puntos de inyección/venteo, entre otros factores. En algunos casos, dicho proceso puede afectar también a la polimerización de la pieza, en cuyo caso éste deberá también analizarse dentro de este primer bloque. Tal y como se muestra en la figura 1, las salidas del cálculo térmico-químico son fundamentalmente la evolución en el tiempo de la temperatura en todos los puntos del sistema (i.e. molde + pieza) y la evolución del grado de curado en la pieza. La simulación se realiza hasta que el conjunto molde-pieza alcanza la temperatura



ambiente (i.e. incluyendo el enfriamiento hasta el momento del desmoldeo).

El segundo cálculo se refiere al análisis de las tensiones/deformaciones, las cuales pueden generarse o verse afectadas, entre otros aspectos, por:

- Expansiones/contracciones térmicas del molde y la pieza.
- Contracción química de la resina debido a la polimerización.
- Cambio de las propiedades mecánicas del material compuesto durante el curado.
- Anisotropía del material.

Las entradas para este segundo bloque son las salidas del cálculo anterior (temperatura y grado de curado). De esta manera, en esta segunda simulación se reproduce toda la evolución de temperaturas y grado de curado obtenidas anteriormente completándose con la simulación del proceso de desmoldeo, en el que parte de las tensiones se liberan a costa de producir ciertas deformaciones.

Desde el punto de vista metodológico, la transferencia de resultados de un cálculo a otro ha requerido del desarrollo de una serie de códigos que han permitido mantener en todo momento la correspondencia entre los nodos de las mallas y los resultados.

Los modelos considerados en estos análisis se presentan en el siguiente apartado.

3. MODELOS

3.1 Simulación del problema térmico-químico (Pam-RTM)

La simulación térmico-química está afectada en gran medida por la cinética de la reacción de polimerización. En este sentido, para el rango de materiales con los que se pretende trabajar con la metodología propuesta, se ha seleccionado el modelo de Kamal-Sourour modificado [5], definido por la siguiente expresión (eq. 1):

$$\frac{dX}{dt} = (K_1(T) + K_2(T) \cdot X^m) \cdot (B - X)^n \tag{2}$$

donde el ratio de conversión se denota por $\frac{dx}{dt}$ y sus unidades son $[s^{-1}]$, los valores de K_i siguen leyes tipo Arrhenius: $K_i = A_i \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right)$, los componentes A_i representan el factor de intensidad de la reacción, E_i representa la energía de activación, y donde B, m y n son dependientes de la temperatura y se ajustan mediante polinomios de segundo grado.

A partir de este modelo, las propiedades que afectan al problema de transferencia de calor (eq. 3) y que es necesario definir para estas primeras simulaciones son: calores específicos (C_p), coeficientes de conductividad térmica (k), densidades (ρ) y la entalpía de la reacción de polimerización de la resina (Δh).

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla \cdot \{k \cdot \nabla T\} - \rho_r \Delta h \frac{dX}{dt}$$
(3)



Las propiedades del material compuesto pueden estimarse a partir de las de la fibra y la matriz, mediante modelos micro-mecánicos tipo regla de mezclas.

3.2 Simulación del problema termo-mecánico (Abaqus)

La introducción de las contracciones/expansiones térmicas y químicas (ε_{exp}) en las simulaciones termo-mecánicas desacopladas, adicionales a las mecánicas, se realiza en forma incremental mediante la utilización de una subrutina UEXPAN, que permite calcular las deformaciones asociadas según (eq. 4-6):

$$\Delta \varepsilon_{exp} = \Delta \varepsilon_{t\acute{e}rmica} + \Delta \varepsilon_{qu\acute{m}ica} \tag{4}$$

$$\Delta \varepsilon_{t\acute{e}rmica} = CTE \cdot \Delta T \tag{5}$$

$$\Delta \varepsilon_{química} = CCE \cdot \Delta X \tag{6}$$

donde *CTE* y *CCE* son los coeficientes de expansión térmica y química, ΔT representa la variación de temperatura y ΔX la variación del grado de curado.

En cuanto a los cambios en las propiedades mecánicas de los materiales compuestos de matriz termoestable durante la polimerización, se distinguen dos estados: "rubbery" y vítreo. Se considera que la resina está en estado "rubbery" cuando la temperatura a la que se encuentra es superior a la temperatura de transición vítrea, T_g . Por el contrario, se considera que se encuentra en estado vítreo cuando su temperatura es inferior a la misma. Para el caso de resinas termoestables, la T_g está fuertemente relacionada con el grado de curado X. Una sencilla relación entre estas propiedades viene determinada por la ecuación de DiBenedetto, [7] (eq. 7):

$$\frac{T_g - T_{g0}}{T_g - T_{g\infty}} = \frac{\lambda X}{1 - (1 - \lambda)X}$$
(7)

donde T_{g0} es la temperatura de transición vítrea al inicio del curado, $T_{g\infty}$ es la temperatura de transición vítrea cuando la pieza ha curado completamente y λ es una constante material.

A fin de representar el cambio de comportamiento que se produce en el material al pasar de estado "rubbery" a estado vítreo, se ha seleccionado un modelo material simplificado [7] para la resina en el que las propiedades mecánicas elásticas se consideran constantes en cada estado material, "rubbery" o vítreo, y existe un cambio brusco en las mismas como se muestra en la figura 2. Tal y como puede observarse, dicho modelo no contempla la variación de las propiedades por efecto de la temperatura dentro de cada estado. Sin embargo, desde el punto de vista metodológico, dicha dependencia podría introducirse sin mayores inconvenientes.





Fig. 2. Modelo de comportamiento simplificado para la resina [7].

De igual forma que antes, las propiedades elásticas del material compuesto pueden calcularse a partir de las de los materiales constituyentes fibra y matriz mediante un modelo de regla mezclas convencional. Dado que el comportamiento de la resina cambia en función de su estado, el modelo de regla de mezclas puede aplicarse para ambos, dando lugar a un compuesto que también presenta dos comportamientos mecánicos distintos vítreo o "rubbery".

A partir de la ecuación (7) y el modelo de comportamiento anterior, se define en las simulaciones MEF una variable de campo adicional a la temperatura y el grado de curado que permite definir el estado del material entre los dos descritos y variar sus propiedades mecánicas a través de la introducción de una dependencia en la definición del comportamiento elástico del material compuesto.

Los coeficientes de expansión térmica y química (eq. 5 y 6) también se calculan en función de los de la matriz y la fibra mediante un modelo de mezclas, y también cambian en función del estado vítreo o "rubbery" de la resina. En este caso, esta dependencia se ha introducido directamente en la subrutina UEXPAN antes citada.

4. APLICACIÓN A UN CASO DE ESTUDIO

Se presenta a continuación uno de los casos de estudio analizados mediante la metodología propuesta. Se trata de una placa plana en la que se ha introducido una cierta asimetría en la configuración de los tejidos de refuerzo. Los materiales utilizados son tejidos de fibra de carbono unidireccional y una resina tipo benzoxazina. La simulación realizada abarca el proceso de polimerización considerando el molde completamente lleno (no se ha simulado el proceso de llenado en este caso) hasta que el conjunto pieza-molde se ha enfriado y se procede al desmoldeo. La figura 3 muestra las variables de campo temperatura, grado de polimerización y estado ("rubbery" o vítreo) para distintos instantes sobre la pieza.



Fig. 3. Mapa de temperaturas (izq.), grado de curado (centro) y estado vítreo (2) y "rubbery" (1) sobre la pieza en diversos instantes.



La figura 4 presenta la geometría de la pieza analizada después del desmoldeo, tanto la obtenida de la simulación como la obtenida del proceso de fabricación real. El ajuste de los resultados obtenidos en términos de flecha presenta un error de entorno a un 11 %.



Fig. 4. Geometría de la pieza después del desmoldeo.

5. CONCLUSIONES

El trabajo realizado abarca el desarrollo de una estrategia de simulación que permite analizar la generación de deformaciones y tensiones de origen térmico-químico en procesos de transformación de materiales compuestos de matriz termoestable combinando dos herramientas MEF comerciales. Mediante la aplicación de la misma es posible predecir con precisión la geometría final de las piezas fabricadas con este tipo de técnicas. De esta forma, es posible comprender en detalle lo que sucede durante estos procesos y optimizar los mismos de cara a evitar distorsiones indeseadas y mejorar la calidad de las piezas mediante pruebas de fabricación virtuales.

AGRADECIMIENTOS

El trabajo presentado ha sido realizado dentro de los proyectos de capacitación tecnológica de ITAINNOVA, cofinanciados por el Fondo Social Europeo (FSE). ITAINNOVA agradece a la empresa AERNNOVA su colaboración en este trabajo.

REFERENCIAS

- 1. J.M.Svanberg et Al. (2004). Prediction of shape distortions. Part I FE implementation of a path dependent constitutive model, *Composites:Part A*, 35: 711–721.
- 2. A.Cheung, Y.Yu, K.Pochiraju (2004). Three-dimensional finite element simulation of curing of polymer composites, *Finite Elements in Analysis &Design*, 40:895–912.
- 3. S.Clifford, N.Jansson, W.Yu, V.Michaud, J.A.Manson (2006). Thermoviscoelastic anisotropic analysis of process induced residual stresses and dimensional stability in real polymer matrix composite components, *Composites: Part A 37: 538–545*.
- 4. E.Ruiz, F. Trochu (2005). Numerical analysis of cure temperature and internal stresses in thin and thick RTM parts, *Composites: Part A 36: 806–826*.
- 5. PAM-RTM 2014 User Guide. ESI-Group.
- 6. Nielsen LE. Cross-linking-effects on physical properties of polymers.
- 7. J.M. Svanberg, J.A. Holmberg (2004). Prediction of shape distortions. Part II. Experimental validation and analysis of boundary conditions, *Composites: Part A* 35: 723–73.



Fabricación, transformación y aplicaciones del SMC (Sheet Moulding Compound)

J. Bosacoma¹, R. Sitjà²

1.Director de Ventas y de Seguridad, Salud y Medio Ambiente, Menzolit Vitroplast S.L. 2. Project Manager, Menzolit Vitroplast S.L.

RESUMEN

El SMC (Sheet Moulding Compound) es uno de los composites menos conocidos, no sólo en sus aplicaciones sino también en su proceso de fabricación y transformación. Menzolit es el líder europeo en fabricación y venta de SMC y en este artículo se pretende dar una visión industrial de este composite desde el inicio (su fabricación) hasta la obtención de la pieza terminada (su transformación).

La fabricación del SMC pasa por una serie de etapas que determinaran tanto sus características finales como su calidad. Entre ellas destacan la elección de las materias primas y sus proporciones, la laminación de la pasta de SMC, la adición de la fibra, la impregnación de ésta, el bobinado y el almacenamiento.

Pero el proceso continúa cuando el Transformador del SMC recibe el material y mediante presión y temperatura lo moldea y lo transforma en una pieza (seguramente de uso más cotidiano de lo que nos pensamos).

Este proceso de transformación definirá el acabado final de la pieza y en parte sus propiedades.

El artículo termina con un resumen de las actuales aplicaciones del SMC y de las principales líneas de investigación del Grupo Menzolit.

PALABRAS CLAVE: SMC, Composites, Procesos.

1. INTRODUCCIÓN

Menzolit es el proveedor líder de SMC para los mercados de automoción, eléctrico y construcción en Europa.

Desde el año 2009, pertenece al Grupo Senata, un grupo privado activo en la industria de los Composites basado en Munich.

Menzolit dispone de plantas de producción en Italia, España e Inglaterra así como una oficina de ventas en Alemania.

Como soporte a nuestros clientes globales, disponemos de acuerdos tecnológicos con D&F en China y con Boytek en Turquía.

1.1 ¿Qué es el SMC?

El SMC es un poliéster reforzado con fibra de vidrio que se utiliza habitualmente para piezas grandes obtenidas por el proceso de moldeo por compresión. La composición típica del SMC se puede resumir en la Figura 1.



Es un material compuesto aislante (aunque lo podemos diseñar para que no lo sea), altamente resistente a los cambios de temperaturas (temperaturas de servicio en continuo entre -20 °C y +130°C), con un coeficiente de expansión similar a los metales, que se puede formular con alta resistencia al fuego, con baja emisión de humos...



Figura 1- Composición típica del SMC

2. FABRICACIÓN SMC

Un SMC convencional está constituido por los siguientes componentes:

- Resina de poliéster insaturada pudiendo ser del tipo ortoftálica, isoftálica o pura maleica según la aplicación final. Para ciertas aplicaciones se puede utilizar también resina de viniléster.
- Termoplástico: Se utiliza para compensar la contracción de la resina de poliéster al polimerizar asegurando la precisión geométrica y un buen acabado de la superfície de las piezas. Normalmente se suele utilizar poliestireno.
- Catalizador: Peróxido orgánico de alta temperatura.
- Inhibidores: se utilizan para retardar la acción del peróxido permitiendo que el material fluya y llene el molde antes de polimerizar.
- Cargas: Carbonato cálcico y Hidróxido de aluminio.
- Aditivos: Entre ellos desmoldeantes internos cómo el estearato de zinc.
- Fibra de vidrio cortada a 25mm de longitud, contenido entre 25-40%.
- Espesante: Óxidos de magnesio. Se utilizan aumentar la viscosidad del SMC hasta unos valores que permitan su manipulación y para estabilizar el tiempo de uso.
- Colorante.

El SMC se fabrica en continuo y en diversas fases consecutivas (Fig 2). En primer lugar se incorporan de forma sucesiva y bajo agitación, las diversas materias primas que constituyen la matriz. Esta pasta se distribuye en dos láminas que se depositan sobre un film que actúa a modo de cinta transportadora.

A continuación se incorpora la fibra de vidrio cortada entre estas dos laminas de pasta formando un sándwich que es compactado para conseguir que la pasta impregne totalmente la fibra hasta que las tres capas de pasta – fibra – pasta se conviertan en una sola en la que la fibra queda uniformemente repartida e impregnada en todo su espesor.

Finalmente, la lámina de SMC se bobina o se dispone en zig -zag en una caja. A continuación, el SMC se almacena en una cámara de maduración a temperatura


controlada, para conseguir que la viscosidad de la pasta, que inicialmente era relativamente baja para facilitar la impregnación de la fibra, aumente por la acción química de un espesante incorporado en el propio SMC, hasta alcanzar un valor óptimo de viscosidad, suficientemente elevada para poder ser manipulado pero no tanto como para mantener su capacidad de ser moldeado.



Figura 2- Proceso de fabricación del SMC

3. TRANSFORMACIÓN SMC

El SMC es un producto semi-elaborado en el sentido de que está listo para ser moldeado sin precisar de adición alguna de materia prima, y con el único requerimiento de presión (75 - 100 bar) y temperatura $(120 - 160^{\circ}\text{C})$ determinadas.

Se cortan láminas de SMC y se colocan en la superficie del molde (Punch) ocupando un 30-70% de la superficie total del mismo (Fig 3). El peso del SMC tiene que ser el mismo que el de la pieza final. El efecto de la presión y temperatura hace que el SMC fluya y llene el molde pudiendo conseguir geometrías complejas. Durante la etapa de polimerización la viscosidad aumenta bruscamente por el endurecimiento de la resina provocado por el proceso de reticulación. Una vez el ciclo de curado ha terminado se abre el molde y se desmoldea la pieza con la ayuda de unos eyectores.



Figura 3. Esquema de la disposición general del molde [2]

Una vez desmoldeada la pieza se procede al desbarbado, es decir al recorte de la rebaba debido al flujo de material. Si es necesario posteriormente habrá un proceso de acabado que puede incluir recorte, colocación de insertos, pintado...



4. PROPIEDADES

Como material compuesto que es, el SMC se puede formular a medida de lo que el cliente precise.

Las propiedades mecánicas del SMC vienen definidas básicamente por el % de fibra de vidrio. En la tabla 1 se pueden encontrar valores típicos para distintos porcentajes de fibra de vidrio. En la tabla se presentan los % de fibra más habituales aunque es posible fabricar productos con un mayor contenido en refuerzo.

Tabla 1: Propiedades mecánicas ta	ípicas del	SMC en	función	del %	de fibra	ı de
	vidrio					

Characteristic	Standard	Unito	% Glass Fiber				
Characteristic	Stanuaru	Units	20	25	30		
Flexural Strength*	ISO 14125	MPa	140	160	180		
Flexural modulus*	ISO 14125	MPa	12.000 - 14.000				
Charpy Impact*	ISO 179	KJ/m ²	50	65	80		
Tensile Strength*	ISO 527	MPa	55	65	70		

No todas las aplicaciones requieren los mismos niveles de resistencia al fuego. El sector ferroviario tiene sus propias exigencias y normas, el sector eléctrico otras... El SMC, se diseña para cumplir precisamente con las exigencias de resistencia al fuego que se requieren en cada situación. En la Tabla 2 se muestran los distintos niveles de resistencia al fuego que podemos conseguir ajustando la formulación del material. Siempre libre de halógenos.

Tabla	2:	Niveles	de	Resistencia	al	fuego	que se	pueden	conseguir	con	el	SM	[C

Standard	Description	Values
NF 16601	Epirradiateur	M1, M2, M3
UL 94	Horizontal or Vertical Test	HB, V1, V0
UNE 23-721	Epiradiateur	M2, M3
IEC-60695-2-1	Incandescent Wire	850 ºC (3 mm)
DIN 75200/ISO 3795	Automotive Test	NBR (No Burning Rate)
BS 476 Part 7	UK Trains	Class 1

Como ya hemos dicho, el SMC es básicamente aislante. En la tabla 3 encontraremos algunas de estas propiedades eléctricas más típicas.



Tabla 3: Propied	lades eléctricas	típicas	del	SM	С

Characteristic	Standard	Units	Values
Surface Resistivity	IEC 60093	Ohm	1011
Volumetric Resistivity	IEC 60093	Ohm cm	1014
Tracking Resistance	IEC 60112	Volts	CTI600

Otras propiedades interesantes del SMC son:

- Permeabilidad a las señales de radio y GPS.
- Estabilidad dimensional en continuo a bajas y altas temperaturas (-30°C hasta +150°C).
- Posibilidad de ser pintado.
- Calidades superficiales adecuadas a cada aplicación (Clase A en el caso del sector del automóvil).

5. APLICACIONES

Son numerosas las aplicaciones del SMC (Fig 4) y a menudo más comunes de lo que pensamos.

Vamos a exponer algunas de las aplicaciones más importantes para distintos mercados:

Eléctrico: Envolventes, piezas de media tensión... Automóvil/camión: Capó, maletero, parachoques, Front-end, Ferroviario: asientos, marcos de ventana, columnas... Sanitario: fregaderos de cocina, platos de ducha... Otros: Barreras, señales de tráfico, arquetas, depósitos de agua modulares, cubre zanjas...



Figura 4. Aplicaciones del SMC



6. LÍNEAS DE INVESTIGACIÓN



Figura 5. Líneas de investigación Menzolit

7. CONCLUSIONES

El SMC es un material compuesto muy versátil y técnico que se adapta a la aplicación final y que permite obtener piezas con geometrías complejas a precios competitivos.

El proceso de fabricación del SMC es un proceso altamente industrial que requiere una importante automatización para garantizar las propiedades del material de lote a lote y un buen conocimiento de las propiedades de las materias primas implicadas.

La transformación del SMC requiere de prensas de alto tonelaje y moldes diseñados para aguantar altas temperaturas y presiones. Los ciclos de prensado son muy cortos y la pieza final requiere pocos acabados por lo que es un material muy adecuado para piezas de tamaño mediano-grande. Es muy adecuado cuando las series son entre medias y largas.

Aunque los mercados tradicionales del SMC son el automóvil y el eléctrico, se están abriendo nuevas líneas de investigación para desarrollar nuevas generaciones de SMC que nos permitan competir con otros materiales en mercados donde el SMC aún no es conocido.

REFERENCIAS

- 1. JACQUINET, P. Moulage par compression des SMC polyesters et phénolique.
- 2. European Alliance for SMC/BMC. Design for Success, A Design & Technology Manual for SMC/BMC.



Aplicación de métodos numéricos de simulación para la mejora de los procesos de fabricación de aeroestructuras.

R. Barbero¹, J.I. González², R.J. Ruiz², E. Escudero², R. Arranz^{1,2}

⁽¹⁾ Dpto. de Materiales y Procesos, ACITURRI ENGINEERING, España.
 ⁽²⁾ Dpto. de Procesos de Fabricación en Material Compuesto, ACITURRI

ENGINEERING, España.

RESUMEN

La utilización de técnicas de simulación numérica en la consecución de fabricaciones virtuales conseguidas por la simulación de procesos ha derivado en nuevos conceptos para la definición de los mismos.

En los últimos tiempos, ACITURRI ha desplegado este tipo de herramientas de simulación numérica para mejorar sus procesos de fabricación de material compuesto en varios de sus productos: cuadernas de fuselaje y costillas de diferentes estructuras.

Uno de los objetivos es predecir defectos de fabricación en los procesos de conformado y RTM y minimizarlos a niveles de aceptación al actuar sobre los parámetros del ciclo de procesos o geometrías de las preformas. Un segundo objetivo es la predicción de las deformaciones que se producen en el curado de las piezas de forma que se implemente en la definición de los utillajes y se obtengan piezas aceptables. Todos los códigos utilizados son comerciales y pertenecientes a ESI Group (PAM-FORM TM, PAM-RTM TM y PAM-DISTORTION TM).

PALABRAS CLAVE: Simulación numérica, termoconformado, diafragama, RTM, curado, deformaciones.

1. INTRODUCCIÓN

En la industria del compuesto hoy en día la mayoría del conocimiento está basado en reglas empíricas y en la propia experiencia y conocimiento interno. Sin embargo, para las complejas piezas que en la actualidad y en el futuro cercano se desarrollan, este proceso implica un gran número de iteraciones en ensayos experimentales conllevando un gran consumo de tiempo y el aumento de los costos de una manera muy importante.

Ante esta situación, una importante baza en la optimización y mejora de los procesos productivos de los materiales compuestos es la aplicación de técnicas de simulación numérica. Su empleo tiene por objeto facilitar la fase de diseño de detalle en el desarrollo de producto. ¿Cómo puede ayudar la simulación a la fabricación? Puede intervenir en la *predicción antes de la fabricación del utillaje*: se comprueba el diseño del producto respecto de su fabricación, se valida el diseño del utillaje a utilizar, se



predicen defectos en la calidad de la pieza a fabricar y comportamiento del material a utilizar. Por otro lado, si ya *existe el proceso de fabricación*, su intervención es aprovechable en analizar la optimización del utilizado y la del propio proceso.

En el presente trabajo se presentarán las experiencias desarrolladas en la aplicación de la simulación numérica en los procesos de Termoconformado, inyección RTM y análisis de deformaciones en curado.

2. SIMULACIÓN DE PROCESOS DE CONFORMADO

Los procesos de conformado pueden introducir deformaciones inaceptables tales como formación de arrugas, desgarros o puenteos. Este hecho implica un consumo elevado de recursos en las fases de desarrollo. Por ello, la adopción de herramientas capaces de optimizar estas fases cuando se define el proceso es de extraordinaria importancia. La optimización en el diseño de los patrones de CFRP reduce los procedimientos costosos de ensayo-error y acortan significativamente el tiempo del desarrollo. Esto requiere de un modelo predictivo que sea robusto, preciso y rápido.

El conformado de materiales compuestos es un proceso complejo de analizar donde muchos de los problemas que aparecen relacionados con la mecánica estructural son difíciles de resolver con las técnicas analíticas convencionales. Además de las grandes deformaciones que aparecen, la interacción entre las diferentes capas de un apilado son aspectos físicos cruciales a tener en cuenta a la hora de obtener una correcta modelización del evento.

El código utilizado para tales simulaciones es el PAM-FORMTM. Este es un programa de simulación numérica basado en el método de los elementos finitos que permite realizar simulaciones de conformado virtuales predictivas de materiales compuestos, tanto tejidos secos como preimpregnados, láminas de plástico, telas, etc. Es posible la modelización de la interacción entre las diferentes capas de un apilado. Sus características en cuanto a formulación hace que sea muy eficiente para resolver problemas relacionados con la variabilidad en las condiciones de contacto y las grandes deformaciones.

Se realizan análisis de conformabilidad sobre diferentes tipologías de costillas fabricadas en cinta UD preimpregnada mediante ATL y máquina de termoconformado por diafragma. Se observa que las deformaciones de los laminados y los defectos tales como arrugas y puenteos se pueden predecir con este tipo de técnicas. De esta forma es posible tomar decisiones desde las fases de concurrencia y desarrollo con el fin de mejorar el proceso y el diseño del producto





Fig.1: Metodología de trabajo para la preparación de modelos de simulación numérica.



Fig.2: Aparición de arrugas alrededor de los agujeros de la zona de "dines" en la simulación numérica frente a lo observado en la pieza ensayada.



Fig.3: Termoconformado de una costilla. Observar la falta de adaptación en los "dines" y la formación del "filo de cuchillo" de las diferentes telas en las faldillas.

Se observa que la capacidad de conformado de los laminados de fibra de carbono UD está determinada por un equilibrio entre los esfuerzos cortantes internos de cada tela, el deslizamiento entre estas y la rigidez a flexión del apilado.



Fig.4: La mejora de la metodología de desarrollo ensayo-error frente a simulación se evidencia en la optimización de patrones.



Fig.5: Análisis de esfuerzos según la orientación frente a la roseta de apilado (0°, 45°, 90°) para telas conformadas.



3. SIMULACIÓN DE PROCESOS DE CURADO Y RTM

El control de este proceso implica el conocimiento de fenómenos complejos tales como la evolución del flujo de resina, impregnación de la fibra, curado de la resina, variaciones térmicas y reológicas, etc. El llenado del molde se considera una de las etapas más críticas y complicadas y tiene una gran influencia en el rendimiento y la calidad de las piezas finales. Por ello, la selección o control de las condiciones de fabricación más adecuadas (temperatura, presión, puntos de inyección, vías rápidas, etc) es una decisión crucial que tradicionalmente está basado en el conocimiento del técnico.

Uno de los principales objetivos de la simulación numérica es determinar la progresión del frente de resina, la evolución de la presión y la distribución de temperaturas. Se descubren las zonas donde se formarían porosidades y se optimizarían las posiciones de las entradas y salidas en el utillaje. También es posible analizar el grado de curado de la pieza en toda su geometría y de esta forma comprobar que el diseño de utillaje es el apropiado bajo este aspecto.



Fig.6: Simulación de la evolución del perfil de temperaturas de un molde para RTM.

El código utilizado en estas simulaciones es el PAM-RTMTM. Este es un programa basado en el método de los elementos finitos sobre volumen de control que permite realizar simulaciones de fabricación para materiales compuestos.

Los trabajos de simulación numérica se han aplicado sobre una serie de cuadernas. Se ha estudiado como es el perfil de temperatura en el utillaje, imprescindible para asegurar un grado homogéneo de curado en toda la pieza. En relación a la inyección, la versatilidad del programa ha hecho posible el probar diferentes distribuciones de puntos de inyección y vías rápidas hasta conseguir un resultado óptimo teniendo en cuenta la calidad de la pieza, evitando zonas de porosidades por llenado incompleto y optimizando el tiempo de ciclo.



Fig. 7: Evolución del avance del frente de resina en la inyección RTM de una cuaderna. Observar la distribución de las vías rápidas y los puntos de inyección. La configuración no es aceptable ya que aparece una zona no mojada donde es previsible la aparición de porosidades.



4. SIMULACIÓN DE PROCESOS: DEFORMACIONES EN CURADO

Durante el proceso de curado, los cambios físico-químicos que ocurren en la pieza originan tensiones residuales tanto a nivel de la fibra y la resina como de la tela en su conjunto. Esto puede provocar delaminaciones y microrroturas a nivel micro y deformación geométrica de la pieza a nivel macro.

El código utilizado para estas simulaciones es el PAM-DISTORTIONTM. Este es un programa basado en el método de los elementos finitos y formulación implícita específico para el diseño, análisis y optimización de estructuras de material compuesto y que permite predecir virtualmente las tensiones residuales y la deformación de la pieza después del curado de las piezas. Esta aplicación permite mejorar el diseño y reducir los tiempos de fabricación, ya que posibilita la realización de pruebas en un prototipo virtual en la fase de desarrollo. Esto incide directamente en una importante reducción de ensayos experimentales y en la confianza a la hora del diseño de utillajes. Finalmente, todo esto redunda en una reducción costes respecto a la metodología de trabajo tradicional de ensayo-error.

Como parte fundamental del trabajo a realizar para obtener simulaciones numéricas fiables nuevamente es necesario disponer de una caracterización de material fiable. Es determinante el obtener la cinética de curado, el comportamiento reológico y la contracción de la resina, la temperatura de transición vítrea así como parámetros mecánicos de la resina y de la fibra del material a trabajar.

Los análisis de simulación numérica se han aplicado a diversas piezas, entre ellas cuadernas fabricadas en RTM y costillas obtenidas en ciclos de autoclave. Los resultados han permitido diseñar y fabricar el utillaje necesario teniendo en cuenta las deformaciones (*spring-back*) que se producirían en los ciclos de curado.



Fig. 8: Deformación producida en una cuaderna obtenida mediante RTM. Se observan dos efectos. A nivel de faldilla y a nivel completo de pieza en toda su cuerda.

Fig. 9: Deformación producida en una costilla obtenida mediante ciclo de autoclave. Observar los efectos del *spring-back* en las faldillas.



5. CONCLUSIONES

El empleo de la simulación numérica de diferentes procesos de fabricación dentro del desarrollo y diseño de una pieza de compuesto a nivel industrial proporciona una serie de ventajas:

• Mejora de la metodología de desarrollo: ensayo-error vs simulación y ensayos de validación. Aparición de nuevos conceptos en el proceso.

• Herramienta útil para la toma de decisiones en la mejora del proceso y en el diseño de la pieza y el utillaje. Las simulaciones numéricas se pueden utilizar para la optimización del producto así como para inferir directrices de diseño en fases tempranas de desarrollo. La capacidad predictiva del comportamiento de un producto mediante la utilización de este tipo de estrategias se ha convertido en una excelente aliada del ingeniero de procesos a la hora de acortar tiempos de desarrollo y optimizar resultados.

Específicamente aplicado al proceso de termoconformado, se concluye que:

• Es posible simular el proceso de termoconformado con diafragma de forma que se pueda predecir la calidad de la pieza a obtener (predicción de arrugas y puenteos).

• El tamaño de las arrugas que pueden predecirse con precisión está limitado por el tamaño de los elementos a utilizar. La predicción de defectos más pequeños que el tamaño del elemento requiere el desarrollo de uno o más indicadores basándose en el estado tensional de los elementos.

• Alto coste computacional de sus modelos. Necesidad de máquinas multiprocesador de alta potencia de cálculo.

Teniendo en cuenta el proceso de RTM las conclusiones son:

• Es posible conocer a priori como va a ser el calentamiento del útil.

• La posibilidad de simular diferentes estrategias de inyección posibilita diseñar el utillaje eligiendo la configuración más efectiva.

La aplicación específica de cálculo de deformaciones en el proceso de curado ofrece resultados satisfactorios debido a que:

• Permite obtener la deformación que la pieza experimenta en el proceso de curado. Debido a esto es posible definir el utillaje con la compensación en springback necesaria para la obtención de una pieza curada con la geometría correcta. Esto implica una mejora en el diseño y reducción de tiempos de desarrollo del utillaje.

6. REFERENCIAS

Manuales de usuario de PAM-FORM [™], PAM-RTM [™] y PAM-DISTORTION [™] de ESI Group.



Manufacturing of a composite cryogenic tank structure for European future launchers

M. J. Aparicio, V. Díaz

Department of New Technologies, Airbus Defence & Space, Space Systems, Spain <u>mariajose.aparicio@airbus.com</u>

ABSTRACT

While studying the performances of Future Launchers, one of the key aspects to be considered is the mass optimization of its cryogenic upper stage. The mass savings in this area of the launcher are directly transferred to the possibility of gaining more mass of payload. This optimization is performed through the application of composite material technology to these structures.

Currently, most of the upper stage structures of the operational launchers, like Ariane 5, are made of composite materials, with the exception of the cryogenic tanks which remain metallic, with liquid hydrogen (LH2) and liquid oxygen (LOX). The introduction of composite materials in these tanks would be the next step in the development of the future launchers.

This paper summarizes the manufacturing process of a cryogenic tank structure performed in the frame of the Future Launcher Preparatory Programme (FLPP) funded by the European Space Agency (ESA). It includes: the design and analysis of a subscale demonstrator representative of the LH2 compartment with a selected material; the design, manufacturing and testing of some test articles representatives of the selected design solutions; and the manufacturing and testing of the selected subscale demonstrator.

This paper describes the development activities for the "mise au point" of manufacturing process which enable the production of a subscale demonstrator for testing.

KEY WORDS: Cryogenic tank, thermoset, manufacturing composite structures.

1. INTRODUCTION

One of the key aspects to be considered in space structure design is the mass optimization of the launcher in its cryogenic upper stages. The mass saving in this area is directly transferred to the possibility of gaining more mass of payload. Nowadays, most of the upper stage structures of the operational launchers are made of composite materials, with the exception of the cryogenic (LH2 and LOX) tanks which remain metallic. At Airbus Defence & Space, Space Systems Madrid, a subscale demonstrator



of a cryogenic carbon fibre reinforced plastic (CFRP) tank has been analysed, manufactured and tested within a programme of the ESA. The subscale demonstrator is based in a full scale integral tank corresponding to the Ariane 5 ME (fig. 1).



Fig. 1. Reference full scale tank

The maximum expected fluxes for this structure are: for the upper I/F of -285 to +136N/mm and in the lower interface (I/F) is -338 to 148N/mm. The maximum internal pressures for the LOX and LH2 compartments are respectively 3.7 and 2.51 bars.

2. CRYOGENIC TANK DESCRIPTION

The design of the subscale demonstrator is based on an available detachable tooling (see fig. 2) which consists on a cylinder with spherical sides. With this tooling, the manufacturing feasibility of the Y ring, -the joint of the LOX and LH2 compartment of the full scale tank- could be tested. This tool is property of Instituto Nacional de Técnica Aeroespacial (INTA) and it was kindly hand over for this development.



Fig. 2. Collapsible tool for the sub-scale demonstrator manufacturing

The main characteristics of the sub-scale demonstrator are summarized in table 1 and fig. 3.

Diameter	0,8m	
Length	0,9m	
Configuration	Monolithic tank shell with lower and upper skirts cocured	
Material	Prepreg based on epoxy resin and IM fibres	

Table 1. Main characteristics of the demonstrator





Fig. 3. Tank demonstrator design

3. TEST ARTICLES ANALYSED AND TESTED

Along with the subscale demonstrator, other parts of the full scale reference tank were studied. The critical areas proposed were:

a) The transition of the lower skirt. For this reason, test samples representative of the monolithic / sandwich transition were manufactured, analysed and tested (see fig. 4).



Fig. 4. Sandwich transition in the lower skirt

b) The lower skirt I/F. Monolithic test samples representative of the CFRP I/F for the lower skirt were manufactured, analysed and tested, (see fig. 5).



Fig. 5. Lower skirt CFRP I/F



4. CRYOGENIC TANK MANUFACTURING PROCESS

The subscale tank demonstrator was hand laid up (due to the small dimensions of the tooling). The sequence of the manufacturing method is seen in fig. 6.



Fig. 6. Subscale tank manufacturing process summary

The subscale tank manufacturing process starts with the manufacturing of the reinforcement and other elements such as roving and machining of the Rohacell^y sectors. The reinforcements are needed to increase the thickness of the inner tank to attach the covers in both sides of the tank, (see fig. 7).



Fig. 7. Reinforcements in yellow (left). Design of the attachment of the cover (right)

4.1 Manufacturing Process of the subscale tank

The first step in the manufacturing of the breadboard was the lamination of the tank shell including cylindrical part and domes (see fig. 8).





Fig. 8. Tank shell lamination

After that, some Rohacell^{γ} sectors were positioned at both sides of the demonstrator in top of the laminated CFRP skin (see fig. 9).



Fig. 9. Rohacell sectors

These Rohacell^y sectors are used to laminate the skirts, and support them during the curing of the part. After that, the external cylinder (including both skirts) is laminated, the vacuum bag is prepared and the part is introduced into the autoclave for curing. The demonstrator is then demoulded (see fig. 10) to proceed with the assembly activities needed for the tests.



Fig. 10. Sub-scale demonstrator after demoulding

4.2 Manufacturing Process of the subscale tank covers

To seal the demonstrator and introduce pressure, two covers were manufactured to close the structure. These covers (see fig. 11) were produced by hand lay-up using the same CFRP material.



Fig. 11. Covers for the breadboard



5. CRYOGENIC TANK TESTING

To check the behaviour of the subscale tank demonstrator, it was submitted to static tests that included the application of mechanical and pressure loads. The final selected test set-up configuration includes 8 actuators placed symmetrically around the demonstrator as it is shown in fig 12.



Fig. 12. Test set-up

This configuration allows the application of axial and moment loads on each desired axis only varying the load introduced by each actuator. In addition to the mechanical loads, also pressure loads were applied on the test specimen. The load cases had been fully analysed with a detailed finite element model (FEM) (see fig. 13) to predict the failure modes and check the structure capabilities.



Fig. 13. Sub-scale tank demonstrator FEM (left). Detailed FEM (right)

6. CONCLUSIONS

The subscale demonstrator was successfully manufactured to check the manufacturing feasibility of the Y-ring joint, the cocuring process of a cylinder+2 skirts tank and a reinforcement area cobonded and integrated in the tank skin that serves to attach the covers, also manufactured with an optimized design in CFRP. The subscale demonstrator was then tested and the results correlated to obtain a tank with higher stiffness than predicted and that withstood the ultimate loads and internal fluxes of the design cases.



High Speed Reactive Resin Transfer Moulding (RTM) process simulation for mass production of automotive structural parts

<u>M. Imbert</u> ESI Group / Ecole Centrale de Nantes <u>Mathieu.Imbert@esi-group.com</u>

ABSTRACT

High speed Reactive Resin Transfer Moulding (RTM) is a promising process for the mass production of structural composite parts in the automotive industry. In this technology a low viscosity reactive thermosetting or thermoplastic polymer is injected in a fibrous preform made of glass or carbon fibres fabrics. Continuous fibre reinforcements contain two types of volume to be impregnated: microscopic voids inside the fibre tows and mesoscopic ones between the tows. Because of this double-scale structure, the saturation of fabrics with bi-disperse porous structure is not instantaneous during resin injection. The use of reactive resins aims to reduce both the resin viscosity and part cycle time by beginning curing during the filling stage. However the chemical reactions generate significant evolution in the temperature, composition and properties of the resin during injection, which can affect the filling and quality of the part. As reactive RTM is more sensitive to thermo-chemo-mechanical couplings than regular RTM, more accurate and more advanced simulation models are needed to address these new requirements in an industrial manner.

The aim of the project is twofold: i) model the thermo-chemo-mechanical coupling in the flow of reactive resin in double-scale fibrous reinforcement ii) implement this new model in ESI Group commercial software, PAM-RTM, in order to refine the filling simulation and to allow accurate definition of optimal processing windows for industrial components. The quantities of interest: age, degree of cure, degree of crystallization, temperature and viscosity of the resin are transported and updated at each time step. Moreover, the flow is considered at the two length scales in fabrics. Flow front and quantities of interest are tracked at the macroscopic scale (observable flow in the part) and at the microscopic scale (microscopic flow within the fibre bundles). Thus potential hot spots or fully cured regions can be identified at these two scales, and the injection strategy can be adapted to ensure a complete filling of the part.

1. INTRODUCTION

Environmentally motivated weight reduction of cars is becoming a major concern for the automotive industry. In this context, use continuous fibre reinforced plastics, commonly called composites, with their low density appear therefore as an interesting solution. These materials are composed of a fibrous structure made of continuous



carbon or glass fibre bundles included in a polymeric resin. The fibres provide the stiffness while the polymer gives the overall shape to the part. Depending on the type of textile, the fibrous bed can be composed of stitched or woven continuous fibre tows. This textile architecture builds up a double-scale porous material. The clear difference in fibre volume fractions (FVF) between the yarns and the gaps between them will induce locally differentiated behaviours during the production of the composite parts.

Amongst the existing composite manufacturing processes, RTM (Resin Transfer Moulding) has been identified as a promising way to produce structural parts. In this process, a preformed fibrous bed is placed in the closed cavity of a mould and thermosetting or thermoplastic resin is injected until the full impregnation of the textile. The mould is kept closed until the resin has cured or solidified and the part is then removed, allowing the placement of another preform in the mould. In order to reduce the time spent when the mould is closed (injection and curing/solidification times), lower viscosity, faster curing resins have been developed recently. Thus, impregnation of the fibrous bed is faster and curing begins during filling in order to reduce the overall curing time. Despite their evident advantages, these fast curing resins may also cure prematurely if the processing conditions are inappropriate and lead to the rejection of the part. Moreover, predicting the impregnation and curing of the resin becomes almost impossible as these resins are very sensitive to the thermo-chemo-mechanical couplings involved in the process and as the impregnation of the fibrous bed must be considered in the gaps and in the tows.

The aim of this work is to propose a computational strategy to simulate the flow of a reactive resin in a double-scale porous material in order to integrate it in the commercial software PAM-RTM for industrial applications. To this extent, flow at the two length scales is computed using a Finite Element Method/Control Volume (FEM/CV) method inspired from [1] in order to track the flow at the macroscopic and the microscopic levels. Additionally, a Volume Of Fluid (VOF) method inspired from [2] is used to update and transport the quantities of interest (fluid filling factor, temperature and degree of cure) at each level and from one to the other.

2. FORMULAS

2.1 Isothermal flow in a single-scale porous material

Flow of a Newtonian fluid in porous materials has been widely investigated in the past. The commonly used equation to characterise the flow is Darcy's law (1):

$$\overline{\mathbf{v}} = \frac{-\overline{\overline{K}}}{\mu} \overline{\nabla} \mathbf{P} \tag{1}$$

Where, $\bar{\mathbf{v}}$ is the Darcy velocity of the fluid and *P* is the pressure in the fluid. \bar{K} is a tensor containing permeability values. These values highlight the ease for a fluid to flow through the fibrous material and depend on the architecture of the textile. μ is the viscosity of the fluid. Thus, the velocity of the fluid depends on the properties of the textile through the permeability and on the properties of the fluid through the viscosity. Therefore, these two parameters must be considered carefully to conduct accurate simulations of the process.



The other governing equation for a fluid flow in a single-scale porous material is the equation of mass balance. It is commonly expressed for an incompressible fluid as (2):

$$\nabla \cdot \overline{\mathbf{v}} = 0 \tag{2}$$

The pressure profile in the impregnated area can be computed analytically from equations (1) and (2) for 1D linear or radial flow with constant viscosity. However, for 2D impregnations, computational methods are required to access the pressure field and the filling state in the part. Several methods: finite element method (FEM), finite difference method or boundary element method have been proposed in the past to simulate the impregnation of a single-scale porous material. The FEM method is nowadays the most used technique and it has been therefore selected in the current work to compute the pressure. The technique commonly associated with the FEM to track the shape of the impregnated area, is called control volumes (CV). To each node or element of the domain is associated a volume to be filled and a so called fluid fraction function or fluid filling factor indicating the filling of the control volume. To deal with the filling of the volumes, the velocity of the fluid and the mass balance are used to evaluate the in- and out-flowing volumes from each CV. In the presented work, the control volumes are the elements themselves and simple mass balance using advection equations is conducted to update the fill factor in the elements.

2.2 Isothermal flow in a double-scale porosity material

The theory presented in the previous section is valid for single-scale porous materials as randomly oriented fibre materials. However, materials made of fibres bundles as unidirectional, or woven materials, which exhibit better mechanical properties are double-scale porous materials and feature therefore different impregnation characteristics. During the injection, the difference in the properties between the tows and the channels in the textile generates delayed impregnation of the tows and locally unsaturated regions behind the macroscopic flow front located in the channels. This phenomenon has been observed experimentally and described in the literature. As, for mechanical reasons, industrial parts are wished to be produced with these types of textiles, this phenomenon is likely to happen in industrial processes and it is therefore necessary to introduce the double-scale flow in the developed simulation model.

Several numerical techniques have been proposed to deal with an isothermal flow in a double-scale porous material. To this extent the most often used approach is based on the FEM/CV technique presented in the previous section. The major difference is the introduction of a sink term q in the equation of mass balance (2) leading to equation (3).

$$\nabla \cdot \bar{\nu} = q \tag{3}$$

 $\langle \alpha \rangle$

The sink term q introduces in the mass balance the information that a certain amount of fluid is removed from the macroscopic channel to be stored in the tows. In order to track the fluid filling at the two scales, tows and channels are treated separately. Macroscopic control volumes are dedicated to the flow in the channels and are associated to a microstructure dedicated to the impregnation of the tow. The sink term is then computed from analytical expressions for simple microstructures or from impregnation simulations conducted on 2D or 3D unit cell microstructures.



2.3. Anisothermal flow in a double-scale porous material

In the case of High speed Reactive RTM, chemical reactions occur during filling, generating evolutions in the degree of cure of the resin, coupled with heat generations and modifications of the viscosity. Therefore, it is necessary to track the evolution of these quantities of interest (temperature, degree of cure...) in the developed model.

3 GRAPHICS

In this section, unidirectional filling simulations of a rectangular cavity containing a double-scale porosity material will be presented. The dimensions of the cavity are 5x20x0.5cm. The domain is discretised in triangular elements. To each element is associated an equivalent cylindrical tow, representing the microstructure of the material. The outer radius of the tows is $R_{out} = 2.5 \text{ mm}$. Isotropic permeability $K_{channel} = 1 \cdot 10^{-10} \text{m}^2$ is associated with the macroscopic elements. The radial permeability of the tow K_{rad} will vary depending on the simulations to test different double-scale porosity configurations.

3.1 Filling simulation under constant inlet pressure

Pressure driven simulations have been undertaken to illustrate the capability of the model to predict the dimension of the unsaturated regions and the required macroscopic and microscopic filling times to ensure full saturation of the material. Filling have been conducted under constant inlet pressure ($P_{inj} = 30000Pa$) until the macroscopic flow front has achieved a certain position in the cavity (half way to the vents) for materials featuring various $K_{channel}/K_{rad}$ ratios. Viscosity is kept constant and equal to 0.1 Pa·s. Results are presented in figure 2 and table 2.



Figure 2: Filling simulations under constant inlet pressure of double-scale porous materials exhibiting various K_{channel}/K_{rad} ratios. A) Macroscopic filling until the middle of the cavity. a), b) and c) show the fluid fraction in the tows in the different situations characterised by the K_{channel}/K_{rad} ratios.

It can be observed in figure 2 that, unsaturated regions can be observed behind the macroscopic flow fronts. Additionally, the size of this unsaturated region depends on the $K_{channel}/K_{rad}$ ratio. Table 2 allows moreover a quantitative determination of the time needed at the macroscopic and microscopic levels to achieve complete saturation. It can also be noticed that with increasing $K_{channel}/K_{rad}$ ratio, the time needed to completely saturate the microscopic level increases. This microscopic filling time is significantly higher than the macroscopic filling time in the cases b and c (permeability



ratios in the range of experimental values). Thus, this delayed impregnation needs to be considered when defining the injection time.

the macroscopic and microscopic levels.					
Name of the simulation	g	h	i		
Time until macroscopic	87.5 s	79.5 s	69 s		
Time until microscopic	89 s	96 s	160 s		

Table 2: Times to achieve complete saturation of the left hand side half cavity at the macroscopic and microscopic levels.

3.2. Chemo-thermal coupling: degree of cure

Temperature and degree of cure are intimately related as the temperature affects the source term for polymerisation and the exothermic polymerisation contributes to heat the fluid. In the examples presented here, mould filling simulations are conducted under isothermal conditions respectively at 130°C and 160°C, the effects of the exothermic reaction are ignored and only the influence of the temperature on the degree of cure are considered.



Figure 3: Mapping of the degree of cure at the surface of the tows after 150s for mould and resin temperature equal to 130 °C (case d) (average degree of cure : 0.06) and 160°C (case e) (average degree of cure: 0.12).

It can be observed in figure 3 that the degree of cure in the tows faced only a small increase (from 0.05 to 0.06) within 150s for a mould temperature equal to 130° C (case d). On the contrary, in case e, the value of the degree of cure has been significantly affected (increase from 0.05 to 0.12) within the same time. The difference in the values of degree of cure highlights the influence of the temperature on this variable and confirms the ability of the model to treat this chemo-thermal coupling.

3.3. Double-scale porosity flow of a reactive resin

Finally, a simulation is conducted coupling all the physics and numerical methods presented in this article. Injection is conducted under constant injection pressure in a cavity heated at 160°C. Figure 4 presents the viscosity of the resin in the channel (f) and in the centre of the tows (g) after 150s. The viscosity of the injected resin is 0.59 x Pa s

Pa s.



Figure 4: Viscosity in the channels (f) and in the centre of the tows (g) after 150s of injection at 160°C under constant injection pressure.



It can be noticed in figure 4, that the viscosity is high $(0.012 \text{ Pa} \cdot \text{s})$ and relatively constant in the centre of the tows (g) over the saturated area while its value increases in the channels (f) from the inlet to the flow front $(0.0105 \text{ Pa} \cdot \text{s})$ at the flow front). As presented before, the viscosity increases with increasing value of the degree of cure. The repartition of the viscosity in figure 4 can therefore be explained by the absorption of fluid in the tows: the oldest resin is removed from the channels in the unsaturated area and stored in the tows. This has a major influence on the viscosity of the fluid at the macroscopic level, and consequently, on the prediction of the macroscopic pressure field.

3. CONCLUSION

In this work, a numerical strategy has been proposed to simulate the flow of a reactive resin in a double scale porosity fibrous material. The novelty of this strategy lays on the adaptation of the VOF method (used so far in single scale porosity problems) to a double scale porosity problem. This is achieved in splitting the volume to be filled in 2D macroscopic elements exhibiting the properties (permeability, volume) of the channels and 1D microscopic element exhibiting the geometry and the properties of the fibre tows. To each macroscopic element is associated a microscopic element. The calculation can either be conducted using imposed pressure or imposed flow rate at the inlet of the macroscopic domain, however, pressure boundary condition is used to compute the pressure in the microscopic elements. Pressure and velocity of the fluid at the two levels are calculated using an FEM/CV method whose control volumes are the elements themselves. A VOF method inspired from [2] is then used at the micro and macro-scales to update the quantities of interest in the different elements.

Moreover, simulations have been conducted on simple cases to highlight the capability of the model to predict filling time until complete (micro and macro) saturation of the cavity. Furthermore, simulations have been realised to demonstrate the capability of the model to deal with the thermo-chemo-mechanical couplings.

Finally, ways to improve the developed model can be envisaged. Replacing the circular cross section of the tows by an ellipse could be a first enhancement. Further refinements of the methods are expected to be proposed within the next months. First integration (by ESI Group) of these models in PAM-RTM for industrial applications is planned for 2015.

AKNOWLEDGEMENT

The authors would like to acknowledge part of the funding provided by the French ANRT grants under CIFRE funding program.

REFERENCES

- 1. F. SANCHEZ, J. GARCIA, L. GASCON, F. CHINESTA (2007), Towards an efficient numerical treatment of the transport problems in the resin transfer molding simulation, "*Comp. Meth. Appl. Mech. Eng.*, 196, pp. 2300-2312.
- 2. E. ABISSET-CHAVANNE, F. CHINESTA. (2013). Towards an optimisation of the reactive resin transfer molding process: thermo-chemical-mechanical coupled simulations," *Int. J. Material Forming*, 13, pp. 249-258.



Industrialización de Componentes de Aeroestructuras en Composite de Fibra de Carbono por Vía Líquida para Alta Cadencia.

J. L. León¹, J. L. Puente²

1. Director de Ingeniería, IDEC S. L. Miñano Menor, Álava, España.

2. Director de Operaciones, IDEC S. L. Miñano Menor, Álava, España. jl.leon@idec.aero

RESUMEN

Las tecnologías de composite por vía líquida, de forma fundamental el Resin Transfer Moulding (RTM), cuentan con la ventaja de su gran potencial industrial para destinos múltiples, como lo demuestran las iniciativas relativamente recientes de aplicaciones en fibra de carbono/epoxy en el sector de automoción. Esta ventaja es, sin embargo, solamente teórica en el sector aeronáutico, donde los condicionantes de certificación imponen unas severas restricciones en cuanto al uso de materiales y sus procesos de fabricación asociados. Así, a día de hoy, esta rama tecnológica de los composites avanzados adolece de un exceso de trabajo manual, frente a los avances en las tecnologías de autoclave, de la mano de los AFP y ATL. La competitividad que nace del mercado global se está traduciendo en la industria aeronáutica en una presión creciente y sostenida hacia la optimización de los costes, pero garantizando con fiabilidad total las entregas a Cliente. Este caso se encuentra más acentuado en los aviones comerciales de pasillo único, marcados por el requisito de cadencias elevadas acompañadas de una exigencia constante de reducción de costes.

La solución de esta compleja ecuación para elementos de composite de fibra de carbono aeronáuticos en un entorno de alta cadencia necesita de una respuesta industrial diferente a la aportada hasta ahora. Es preciso acudir a nuevos conceptos industriales y tecnológicos que permitan lograr el objetivo de alta serie respetando las reglas de juego que imponen las limitaciones a los materiales y procesos actuales. La solución puede encontrarse en las líneas de la metodología que emana de la Fábrica del Futuro (FoF) en cuanto a la aplicación de nuevos conceptos como el PIM (Person Integrated Manufacturing) y el TVA (Valor Añadido Tecnológico), que definen una fábrica basada en la agilidad, la polivalencia, la flexibilidad y la potencia de los procesos. Para ello es básica la integración completa de todas las áreas de Ingeniería de la empresa.

Adicionalmente el contar con el soporte del cambio que proviene de la implantación de la cultura LEAN en la compañía, puede aportar las herramientas necesarias para soslayar las limitaciones de certificación actuales y ofrecer al mercado un producto competitivo de calidad asegurando la elevada cadencia de producción.

PALABRAS CLAVE: Industrialización. Fábrica del Futuro. Vía Líquida.



1. ESTADO DEL ARTE. RESTRICCIONES QUE IMPONE LA SITUACIÓN ACTUAL EN EL SECTOR.

Los condicionantes que se derivan de los requisitos de aeronavegabilidad y certificación de aeronaves fluyen en cascada a partir los principios de diseño y llegan hasta los propios requisitos de fabricación de las piezas elementales.

En el caso de las aeroestructuras fabricadas en materiales compuestos, dado que en el mismo proceso se lleva a cabo la fabricación en sí del material y la de la propia pieza, estos condicionantes se hacen aún más restrictivos:

- Materiales avionables, donde solamente está permitida la utilización bajo especificación, lo que implica proveedores autorizados.
- Procesos de fabricación especificados al detalle, recogidos en documentos como R. E. P. (Requisitos Específicos del Proceso) o C. M. R. (Composite Manufacturing Requirements).
- Requisitos de Calidad basados en las tolerancias que emanan de los documentos de diseño (Modelos, Planos, Listas de Partes y C. E. R. (Composite Engineering Requirements) y los propios de proceso citados.
- Certificaciones de los Procesos, más allá de la propia calificación de la pieza elemental F. P. Q. (First Part Qualification).

Este conjunto de condiciones de contorno impacta de forma muy relevante en los tiempos de ciclo de fabricación de pieza. En general la industria aeronáutica implica reducidos lotes de fabricación, pero existe el caso de los programas de pasillo único (A320 y B737, los más exitosos de sector) en donde el mercado está imponiendo cadencias de entrega que se vislumbran ya en el entorno de los 60 aviones/mes.

Adicionalmente, se está demandando al mismo tiempo de forma sostenida una robustez de los procesos de fabricación que conlleve a un elevado grado de madurez, de forma que se reduzcan de forma drástica las concesiones, no conformidades y reparaciones. La política de 'Zero Concession' empieza ya a ser un estándar en el sector (Figura 1).



Figura 1. Requisitos Troncales Programa A320 NEO



Parece claro que, en el caso de los materiales compuestos, se está instaurando un cambio en el paradigma, dada la defectología inherente a los procesos de fabricación, que va aguas arriba al propio diseño de producto.

Por todo ello, no pudiendo recurrir a modificaciones 'ingenieriles' que no serían aceptables a corto plazo por los Departamentos de Ingeniería y de Materiales y Procesos de los OEMs, las estrictas restricciones explicadas sólo plantean que la ecuación pueda resolverse a través de nuevos planteamientos de eficiencia. Porque el sector ya no admite la fórmula tradicional de multiplicaciones de las cadenas de utillaje/máquinas, por el coste y la complejidad inherente de su implementación.

2. FUNDAMENTOS CONCEPTUALES.

2.1 Sistema no-estable / Lean-Tradicional.

El punto de partida industrial al que nos enfrentamos en IDEC hace pocos años al tratar de desarrollar una planta capaz para albergar los procesos clave de nuestras fabricaciones era, por resumirlo de una manera muy gráfica, algún lugar entre 2 y 2 ½ Sigma. Una situación complicada de asumir y que sólo se resuelve, en la práctica, con sobre-abundancia de recursos en inspección, control, reparación, retoques...El sistema que manejábamos era, por tanto, profundamente inestable. Y estábamos lamentablemente convencidos de que no podía dejar de serlo.

La tradición alrededor, es decir, en el sector, nos decía que "esto es así". Que no se puede dejar de disponer de un nutrido equipo de inspección, redundante, instalado en cada fase del proceso "para que nada se escape", y por demás una potente sección de retoques, reprocesos que lleguen hasta el límite mismo de lo que las estrictas normas de Calidad de nuestros Clientes podían aceptar. Curiosamente todo esto sucedía en un entorno propio en el que disponíamos de nuestros flujos "Lean", con una pretendida nueva cultura, de la que estábamos empezando a estar orgullosos, de Mejora Continua. Buscábamos denodadamente la reducción del lead-time.

El resto del escenario cabe ser imaginado: mucha gestión visual, colores, paneles, carteles, cintas y pasillos en el suelo, procedimientos, reuniones pre-establecidas...Pero posiblemente habíamos olvidado lo más importante, y habíamos convertido el pretendido (y nunca alcanzado) flujo de producto en mero flujo de papeles.

Habíamos dejado de Experimentar, cosa que estaba en la naturaleza misma y en el nacimiento de nuestra Compañía. Habíamos olvidado la máxima que en tantas ocasiones habíamos utilizado nosotros mismos años atrás, y que decía que la fábrica de hoy debe ser el banco de ensayos de mañana.

En un entorno tan cambiante e incierto como el que nos rodea, habíamos dejado a un lado algo de lo más importante con lo que contábamos: la capacidad de pensar y a través de ello, de crear VALOR diferencial. Al restar capacidad de decisión al operario, al constreñir y procedimentar de manera radical su aportación, al eliminar autonomía, el número de cerebros "pensantes" se había reducido y con él, además, nuestra capacidad de respuesta al mercado y al Cliente.



Al convertir nuestra aproximación a Lean en una mera colección de herramientas de gestión, habíamos empezado a poner en serio peligro nuestra continuidad como empresa.

Y en medio de todo esto, nuestros propios y naturales problemas de fabricación, el crecimiento de la demanda, la amenaza competitiva, la apertura de una nueva planta, y sobre todo, el desarrollo de un nuevo programa sencillamente no comparable a ninguno de los que habíamos llevado a cabo hasta la fecha amenazaban con atacar por los flancos de nuestra estrategia.

2.2 La Autonomatización.

Intentando superar la tendencia histórica, taylorismo puro, hemos querido volver a un entorno creativo cercano, un verdadero entorno de PIM (Person Integrated Manufacturing) evolucionado en contraposición desde el mundo CIM (Computerized Integrated Manufacturing) de los años 80-90. Teníamos que tratar de utilizar a favor de nuestra estrategia el alto componente artesanal de nuestros procesos y, precisamente por ello, el conocimiento almacenado de todas las fases de los mismos.

En efecto, la componente presencial de la Persona en el Proceso se considera un dato, no un inconveniente, y por tanto no se plantea el objetivo "per se" de eliminarla. De lo que se trata es de dar capacidad al operador para tomar decisiones acertadas sobre el proceso en un entorno abierto, comunicado y de aprendizaje permanente.

Esta apuesta (PIM), de carácter estratégico, supone tratar de desarrollar la capacidad de la Compañía para pensar y generar Valor Diferencial, buscando la sostenibilidad y supervivencia, ofreciendo al Mercado siempre una solución innovadora. Las entidades pensantes en una empresa son las personas, de ahí la "P" de PIM. Por ello, para posibilitar este proceso de reflexión orientada a la generación de Valor, cobra una importancia fundamental el proceso y soporte de "Lección Aprendida", que evite los pasos atrás indeseados y posibilite el análisis del camino recorrido.

PIM es, antes de nada, poner al alcance de la Persona y en función de su capacidad como conocedora del proceso y de la necesidad del Cliente, la mejor información y las diferentes técnicas y posibilidades de manejo de la misma sobre su entorno industrial inmediato.

Autonomatizar significará en función de todo ello:

- 1.- Dar poder al operador.
- 2.- Aprovechar la inteligencia existente en cada fase de proceso.
- 3.- Trasladar la información de proceso de manera transparente entre cada fase del mismo.

En el diseño del proceso primaremos:

- 1.- La Flexibilidad por encima de todo, siendo el operador la "máquina" más flexible que existe.
- 2.- La Automatización por encima de la Velocidad, para descargar al operador de tareas repetitivas, de bajo VA, y permitirle que dedique su tiempo a crear Valor Diferencial.

La Velocidad, especialmente como fabricantes de materiales compuestos, está en abierta contraposición con la Repetibilidad -inherente a la propia Calidad requerida-,



razón adicional para considerar a la Velocidad (y por ello al Lead-Time) como un objetivo secundario. Por encima de ella estará la facilidad de cambio (SMED) ligada además de manera inmediata a la indicada Flexibilidad pretendida de todo el Sistema.

Utilizaremos pocas y seleccionadas herramientas Lean. Nos inclinamos precisamente por aquéllas que dan más relevancia al operador sobre su puesto de trabajo o su acción en el proceso. Muy especialmente las 5S (Gobernanza del Puesto de Trabajo) y los canales Kan-ban (Paso de información entre fases de proceso). No se perseguirán de manera indiscriminada o a cualquier precio otras herramientas y actividades que constriñen la capacidad de toma de decisión.

3. LA EXPERIENCIA DE IDEC EN EL DESARROLLO DEL A320 NEO.

IDEC S. L. es responsable, por adjudicación del correspondiente Contrato con Airbus Defense & Space, del desarrollo y fabricación en serie de las vigas (Beams) del Fan Cowl del A320-Neo, así como de las aletas aerodinámicas (Strakes) del mismo conjunto. La entrega e integración de estos elementos se realiza en la Planta de Airbus en el Centro Bahía de Cádiz (Cádiz, España).

Las diferencias prácticas fundamentales del programa A320-NEO respecto de otros programas aeronáuticos son las siguientes:

- A.-Se trata de un programa con una cadencia mucho más alta que cualquier otro.
- B.- Se trata de un programa "blindado" por parte de nuestro Cliente que no permite error/retraso, debido a la elevada trascendencia que tendría el mismo.
- C.- Es un programa con un nivel de competitividad comercial exigido muy por encima de lo habitual en cualquier otro, con poco o nulo margen para el sobrecoste o redundancia de medios que no pueda ser soportado por el precio.

Por tanto, el abordaje del desarrollo del programa se debía realizar necesariamente con un enfoque diferente al que nos llevaba nuestra propia realidad industrial pre-existente. En nuestro caso, este enfoque se refiere por igual al proceso de diseño de los elementos, cadena de utillaje y al proceso de fabricación con su sistema de maquinaria, siendo todos ellos elementos clave del futuro éxito o fracaso del desarrollo que se complete. Diseño, útiles/máquinas y proceso van, además, íntimamente unidos, por lo que la convergencia en las fases de ingeniería de ambos debe estar garantizada.

3.1 Pasos Previos.

Aún en fase de oferta, previamente a la adjudicación del contrato, se completó un análisis pormenorizado de Lecciones Aprendidas (LLA-Lessons Learned Assesment) hasta la fecha, que nos permitiera ofrecer una base de diseño con lo mejor de nuestro conocimiento disponible en cada segmento de necesidad del Cliente.

El análisis LLA se completó con la realización de AMFEs de Diseño y de Proceso por parte de equipos multifuncionales de IDEC con participación de todas las áreas de la empresa implicadas. Se consiguieron identificar y registrar de manera sistemática multitud de posibilidades de fallo y así pre-establecer guías o caminos de solución para reducir/eliminar el modo de error.



En ambas tareas (LLA y AMFE) se contó con la participación de los equipos Multifuncionales (MFT) de Ingeniería, Calidad, Producción y Logística de la Compañía, lo que aseguraba desde el principio la integración de las diferentes sensibilidades respecto del proceso a analizar.

3.2. Diseño del Proceso.

Tras el análisis realizado indicado anteriormente, se han incorporado al diseño/proceso/utillaje/maquinaria específica del programa diferentes novedades enfocadas a permitir satisfacer muy especialmente las peculiaridades del mismo (Cadencia, Blindaje y Coste).

- A.- Flexibilidad: Esfuerzo especial en la eliminación de elementos especiales o específicos. Maximización de la estandarización.
- B.- Automatización: Se han introducido sistemas automáticos sencillos (No robots) para eliminar la carga de operación de la Persona en procesos que se entendían de muy bajo VA (limpieza, enfriamiento, etc).
- C.- Información: Se ha orientado el desarrollo del Sistema de Gestión corporativo de IDEC en función de las necesidades especiales del Programa A320-NEO.
- D.- Lay-Out y Organización: Diseño de Instalación Integrada de Inyección, abarcando todas las fases aplicables. Establecimiento de kan-ban en fases de proceso que hasta ahora no se comunicaban entre sí.

4. CONCLUSIONES.

Visión Tradicional: Respecto a valores de los KPIs habituales de éste y otros programas, se han registrado mejoras relevantes, que podemos resumir, tras la fabricación de dos pre-series completas, en:

- a.- Proceso : Centralidad del Proceso superior a 1.
- b. Producto : First Time Yield, cercano a 1.

Ninguno de estos valores se había obtenido antes en fases preliminares (entrega de preseries) de diferentes programas.

Visión PIM: (El programa requiere, de una segunda cadena de utillaje dentro de una segunda Planta. Esta instalación y útiles adicionales recogerán las lecciones aprendidas del primer set). El Equipo de trabajo constituido para el desarrollo del programa dispone de las herramientas necesarias para la mejor adecuación de este segundo set a las necesidades de Cliente. Entre estas herramientas no es la menos relevante la referida al modelo organizativo y la información disponible sobre el proceso para el operador.



Development of CNT doped reinforced aircraft composite parts and associated tooling, using the Liquid Resin Infusion method

<u>D. Claret¹, J. Texeidor¹, E. Karachalios², D. Habas², S.G. Prolongo³, J. Rams³, A. Ureña³</u>

1. TECHNICAL & RACING COMPOSITES SL (Barcelona, Spain)

HELLENIC AEROSPACE INDUSTRY (Schimatari – Greece)
 UNIVERSIDAD REY JUAN CARLOS (Madrid, Spain).

daniel.claret@trcomposites.com

RESUMEN

This work is based on the development of Clean Sky European Project which main objective is the "Development of CNT doped reinforced aircraft composite parts" (with acronym is BULCANATU) [Call JTI-CS-2012-2-GRA-01-050]. The main participants are Hellenic Aerospace Industry as a final industry user, University Rey Juan Carlos as academic partner and TRC Composites as coordinator industry partner.

BULCANATU project focuses on developing feasible techniques for advanced and cost effective composite manufacturing technologies of aviation structures. The main objectives are the development of a new epoxy resin doped with carbon nanotubes along with the definition of the methodology and the design and manufacturing of the necessary associated tools for the production of a composite aircraft structure through resin infusion technique.

PALABRAS CLAVE: carbon nanotubes, multiscale material, infusion.

1. INTRODUCTION

The use of epoxy matrix doped with carbon nanotubes (CNT) on composite material increases the electrical conductivity that could lead to the removal of cooper lightning protection mesh of advanced composite fuselage. Also, the controlled addition of CNT induces an increase of the final composite components toughness.

The main challenges of this project are the efficient dispersion and stability of the CNT into the epoxy resin, manufacturing of high performance composite parts under out-of-autoclave conditions in spite of the greater viscosities of doped resin and overcoming the filtration phenomena that usually appear with nanoreinfoced matrices during infusion processes.



2. MATERIAL AND METHODS

Resin used is Huntsman Araldite LY556 / Hardener XB 3473. The multi-walled carbon nanotubes used were produced through Catalytic Carbon Vapour Deposition (> 99% C), supplied by Nanocyl, with the commercial name NC3150. They have an average length close to 1 μ m and a diameter in the range of 30–50 nm.

Dry fibre used is a Non Crimp Fabrics (NCF) from Selcom with T700SC carbon fibre that is certified for aeronautical uses. CBX300 biaxial fabrics are composed of unidirectional fibres oriented at $\pm 45^{\circ}$ stitched with polyester yarn. NCF materials are lightweight and present high mechanical properties but are not the most permeable commercial fabrics.

The dispersion was made by toroidal high shear mixing (Dispermat AE). CNT/epoxy mixture was carried out with 250 g LY556 and the corresponding content of CNT (0.1; 0.3 wt %). The mixture was stirred at low speed (250 rpm) for 20 minutes in an Argon atmosphere to remove the air. Then, Ar flow is cut and the vacuum pump is connected. A 0.9 bar vacuum was applied while the rotating speed is increased up 4000rpm; at this conditions the Doughnut effect is observed. These experimental conditions (vacuum and 4000 rpm) are maintained for 10 - 13 minutes, depending on the CNT concentration.

The composite materials were manufactured by vacuum resin infusion. Two panels with different thickness, 2.4 and 3.5 mm, were manufactured for each matrix; the stacking sequence used was: Panel 1 $[0,45_2,0]$ s and Panel 2 $[0,45_2,0_2,45,PTFE,45,0_2,45_2,0]$. The infusion temperature was 80°C.

The mechanical behaviour of the manufactured materials was characterized by flexural test (according to ASTM D790), inter-laminar shear strength (ILSS) (according to ASTM D2344), tensile test (according to ASTM D3039) and Mode I Interlaminar fracture toughness test (according to ASTM D5528). Measurements of electrical conductivity, both through thickness direction (Z) and along length and width axis (X or Y) were made following the standards AITM2-0064 (Airbus Test Method Electrical resistance for a composite laminate with carbon fibre: measurement along X or Y direction) and AITM2-0065 (Electrical resistance for a composite laminate with carbon fibre: measurement along z direction).

3. RESULTS

Figure 1 shows the electrical conductivity of composites with doped resin. The electrical conductivity in x,y direction was very high due to the high electrical conductivity of carbon fibre, and the CNT addition induces a light increase. However, the use of CNT doped resin induces an important increase of electrical conductivity in z-direction, that is nearly proportional to the proportion of CNTs added, reaching values in excess of 20 S/m for 0.3 %. The presence of conductivity in the *z* directions indicates that we are above the percolation threshold, while the proportionality indicates that there is a good distribution and interaction between carbon fibres and carbon nanotubes.



Figure 1. Electrical conductivity in *x*,*y* and *z* direction of multiscale composites as a function of the CNT content (0, 0.1 and 0.3%).

Figure 2 shows the mechanical behaviour of composite materials. The spider web graph has been used to show all measured properties and to favour the comparison between the behaviour of the differently doped resins. Figure 3 shows the increments measured for each multiscale composites with resins doped with 0.1 and 0.3% CNT regard to the composite with neat epoxy resin.



Figure 2. Comparison of mechanical properties of the different multiscale composites materials studied.

It can be observed that the incorporation of CNTs enhances the mechanical properties of the composites. However, apart from this, the presence of CNTs may have a detrimental effect in some of the properties of the multiscale composite for high CNT contents.



In general, flexural and tensile properties increase for all CNT contents. However, ILSS and G_{IC} improve (nearly 30 %) only for low CNT reinforcements. This suggests that manufacturing problems are overtaking the effect of CNTs; and these may be associated to the high viscosity of the resin doped with 0.3% wt and the filtering effect of the fabric, that causes voids where the resin cannot easily access, due to an increase in the resistance to the infiltration of the resin or due to the low wettability of zones with very high CNTs content.



Figure 3. Comparison of mechanical properties of the different multiscale composites materials studied.

4. CONCLUSIONS

CNT addition on epoxy/carbon fiber composites enhances the electrical and mechanical properties of the final composite. Composites with low CNT content improves all mechanical properties, while with higher contents flexural and tensile ones improve, but ILSS and G_{IC} decrease due to infiltration problems. However, in this case there is an important augment of its electrical conductivity.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors wish to thank to the Clean Sky European Project for financial support [Call JTI-CS-2012-2-GRA-01-050].



Innovaciones en Encintado Automático para el A350XWB

J. Martín¹, A. García²

 Ingeniería de Fabricación, ALESTIS AEROSPACE, España.
 Ingeniería de Diseño, ALESTIS AEROSPACE, España. jose.martin@alestis.aero

RESUMEN

El empleo de un alto nivel de integración en fibra de carbono en las aeroestructuras de los nuevos desarrollos de aviones ha demostrado ser un elemento fundamental para reducir peso y costes de montaje. El revestimiento de la Sección 19.1 del A350XWB y las vigas en fibra de carbono de la carena ventral del A350XWB son dos ejemplos claros del alto nivel de integración que se puede alcanzar empleando la tecnología de encintado automático (Fiber Placement), huyendo de conceptos black-metal y obteniendo un proceso robusto y componentes con alto nivel de madurez desde las primeras unidades.

PALABRAS CLAVE: Revestimiento, carena ventral, encintado automático, steering, fiberless, tow, stringer, frames, composite, spring-back.

1. INTRODUCCIÓN

En el presente trabajo se presentan un resumen de resultados y retos que ha supuesto el desarrollo y puesta en marcha de la fabricación del cono de la S19.1 y de la estructura de la carena ventral (Belly Fairing) del A350XWB mediante el empleo de tecnologías de encintado automático como elemento de innovación en integración de componentes destinadas a la implementación de procesos que permitan la consecución final de una reducción de costes y peso.

2. REVESTIMIENTO DE LA SECCIÓN 19.1 DEL A350XWB

2.1 Descripción estructural

El revestimiento de la S19.1 es un componente en fibra de carbono en el que se integran los larguerillos con sección en omega al revestimiento mediante un proceso co-curado (Fig 1).



Fig. 1. Revestimiento de la Sección 19.1 del A350XWB



El revestimiento se fabrica en una sola pieza en un útil de revolución incorporando un gap longitudinal en la zona inferior para facilitar el desmoldeo. Los larguerillos con sección en omega, debido a la alta curvatura de los mismos, están fabricados de tejido pre-impregnado epoxy mediante moldeo manual directamente sobre el útil de encintado. Posteriormente se procede al encintado automático de la piel empleando cinta pre-impregnada epoxy.

2.2 Retos Tecnológicos de diseño y fabricación del componente

El concepto básico de fabricación del cono consiste en encintado del mismo mediante AFP con ancho de cinta de 6,35 mm, el cual se realiza sobre un útil completo de acero y empleando bolsas tubulares en el interior de las omegas. El resultado es un componente complejo tanto desde el punto de vista de diseño como fabricación, en el que el trabajo integrado de Ingeniería concurrente y colaborativa entre las áreas de Diseño, Cálculo, Desarrollo e Ingeniería de Fabricación y Utillaje ha resultado determinante para la consecución de un producto robusto desde la fabricación al montaje.

Todo ello ha supuesto significativos retos tecnológicos en todas las áreas:

Optimización en peso del revestimiento

El equipo de diseño tomó el dimensionado realizado por cálculo y con un ejercicio relevante de concurrencia con cálculo y con ingeniería de fabricación se llevó a cabo la "industrialización" de este dimensionado, con un detallado estudio de transiciones de espesores y rampas para evitar cruces y nodos y asegurando la continuidad de las telas para cumplir con las normas de diseño.

Reducción de las áreas sin fibra ("fiberless") y optimización del "covering"

El principal reto del proceso para esta superficie de doble curvatura consiste en conseguir unos grados de fiberless y desviación angular mínimos dentro de los límites permitidos por los admisibles del material. Para una geometría dada, el "fiberless" depende de varios parámetros, entre los que se encuentran: la orientación de las telas, el "punto de echado" de cada una de las tiras así como del ancho de tow. El proceso requirió varios bucles de optimización y la implementación de diferentes estrategias de encintado para conseguir los valores deseados de fiberless y desviación angular.

Desmoldeo del revestimiento

Como consecuencia de la configuración geométrica y de la disposición de omegas, el desmoldeo del componente no era posible sin la realización de un corte en la parte inferior del revestimiento. De este modo el revestimiento se puede abrir y extraer del útil empleando un proceso sencillo y robusto -Fig.2- evitando otras soluciones de utillaje considerablemente más complejas

Para evitar cualquier tipo de daño del revestimiento durante el proceso de extracción, se realizaron por un lado análisis de la deformada del revestimiento con MSC NASTRAN para asegurar que no se alcanza el valor máximo de deformaciones durante la fase de extracción, por otro lado se realizaron análisis de desmoldeo empleando CATIA V5 para asegurar que no hay interferencia con el útil de revolución por parte de ninguno de los larguerillos durante la extracción.





Fig. 2. Análisis de desmoldeo y útil del revestimiento

Para llevar a cabo la operación de desmoldeo se diseñó un útil que "abraza" uniformemente a la piel por vacío -Fig.2- y que realiza una serie de movimientos definidos y secuenciados, los cuales permiten extraer el componente de manera automática manteniendo las deformaciones dentro de los límites requeridos.

3. VIGAS DE LA CARENA VENTRAL DEL A350XWB

Debido a los altos requerimientos de corrosión que existen en la carena ventral, la configuración de las vigas y cuadernas de la carena ventral del A380 se componía de un extruido de titanio con forma de T donde se remachaba en el alma un perfil de chapa de aluminio.

3.1 Integración de las vigas en un solo componente en fibra de carbono

Con el objetivo del ahorro de pesos y costes, para el A350XWB se decidió emplear una solución de diseño en fibra de carbono mucho más integrada que a la vez cumpliera los altos requerimientos de corrosión que existen en la zona. De esta forma se sustituyó el diseño metálico (extruido + chapa) por una viga integrada en fibra de carbono con sección en "I" y fabricada en encintado automático. Estas vigas tienen refuerzos locales en los cruces con el resto de vigas, donde se remachan los contra-herrajes y herrajes para unir la carena ventral al fuselaje por medio de barras. Ver Fig.3.



Solución de Diseño A380



Solución de Diseño A350

Fig. 3. Carbonización de las vigas y cuadernas de la carena ventral

Los principales retos a los que se enfrentaba este cambio en la solución de diseño eran:

Delaminaciones en los radios de los angulares de las vigas debido a las cargas de presión en los paneles.

Las altas cargas de flexión en los pies de las vigas hacen que el fallo por delaminación en el radio sea el factor dimensionante de la viga. Con el objetivo de reducir espesores



se llevó a cabo una batería de ensayos de apertura de angular de CFRP en cupones con sección en "T" para obtener admisibles que nos permitieran reducir el peso en las vigas ajustando los factores de reserva. Por otro lado se redujo la distancia de las tuercas remachables al radio de la viga para disminuir las cargas de flexión en el pie de la viga. Con estos datos se realizó un nuevo dimensionado de la viga dando lugar a un ahorro de peso del 30% respecto al dimensionado inicial.

Corrosión de las bandas de masa para pasar la corriente eléctrica del rayo de la malla de bronce a las barras.

En el diseño preliminar, la corriente eléctrica proveniente del impacto de rayo en un panel se transfería a las barras por medio de latiguillos unidos a **bandas de masas** remachadas en los pies de las vigas.

Sin embargo, esto planteaba problemas de corrosión de las bandas de masa, al ser éstas de aluminio. Era necesario subir la banda de masa a la cabeza de la viga. Para ello se lanzó una campaña de ensayos de impactos de rayos para demostrar que la corriente eléctrica podía transferirse a los herrajes de las barras a través de las vigas de fibra de carbono sin necesidad de utilizar bandas de masas. Los daños por rayo en los paneles ensayados cumplieron los requerimientos de cálculo y se pudieron eliminar todas las bandas de masa debidas al requerimiento de rayos. El resto de bandas de masa para la toma de tierra de los sistemas se pudo colocar en la cabeza de la viga resolviendo definitivamente el problema de corrosión.

3.2 Descripción estructural y proceso de fabricación

La estructura del componente está formada por una serie de vigas longitudinales "larguerillos" y vigas transversales "cuadernas" de diferente configuración y secciones ("L", "C", "T", "I"). El perfil más típico en "I" se fabrica mediante la clásica estructura co-curada de 2 "Cs" con laminados de cierre en zonas de cabeza y pie de la sección. Los requerimientos de optimización de peso y montaje de herrajes introducen una configuración de refuerzos locales en los componentes que añaden un nivel complejidad considerable a la fabricación de los mismos, Fig.4:



Fig. 4. Típica configuración de apilados en vigas con perfil en "I"

3.3 Descripción del proceso de fabricación.- Retos y logros

El proceso de fabricación básico definido consiste en un concepto de manufactura automática con cinta unidireccional mediante encintado plano y conformado en caliente de las pre-formas que configuran el componente (Fig 5).



Fig. 5. Flujo de proceso para la fabricación de las vigas de carena Ventral


La compleja configuración de las vigas requiere una integración total entre todos los procesos. La fabricación bajo este concepto supone varios retos significativos:

- Encintado eficiente de los diferentes laminados y configuración de refuerzos.
- Conformado de una amplia gama de geometrías y configuraciones de laminados con resultado libre de defectos.
- Consecución de un alto grado de acabado y tolerancias tanto geométricas como de espesores requeridos en los componentes, mitigando los efectos de "springback" tanto locales como los debidos a las diferentes curvaturas longitudinales y de torsión de las piezas.

La configuración de refuerzos locales genera un número considerable de rampas de transición entre los diferentes espesores en alma y faldillas de las piezas que requieren una precisa coordinación con el útil de curado, lo cual se consiguió mediante los siguientes métodos:

<u>Encintado automático</u>, que permite una alta precisión en los cortes y posición de dichos refuerzos, mediante un proceso robusto y estable y de difícil consecución mediante procesos de HLU. El reto asociado consiste en obtener un proceso eficiente y logísticamente fácil, cual se logró mediante una adecuada combinación de todos los sub-laminados que componen la fabricación de un perfil en "I" permitiendo su encintado conjunto durante el mismo proceso, optimizado en un laminado único que permite realizar las operaciones posteriores de una manera integrada y coordinada.

El encintado de los laminados se realiza en plano mediante las tecnologías de ATL y AFP. El uso de una u otra tecnología está condicionada por la geometría de la pieza y el efecto que tiene la misma en el proceso de conformado en caliente de las preformas - realizado mediante membrana simple y vacío- y con objeto de evitar cualquier tipo de deformación no deseada "arrugas" que se podrían generar durante el mismo, fundamentalmente, debido al conocido efecto de existencia de fibras en la dirección de la curvatura longitudinal de la pieza.

La tecnología de ATL permite el encintado de piezas con roseta de direcciones "fija" aplicable a piezas rectas o de muy pequeña curvatura -Fig.6- con alta flexibilidad en la configuración de los laminados permitiendo la introducción de capas en todas las direcciones típicas resultando un conformado libre de defectos.

Sin embargo el conformado de piezas de cierta curvatura, incluso ligera, (Radio > 30m) generado mediante encintado con roseta de direcciones fija, suele resultar con defectología no deseada. Este problema ha sido resuelto mediante la introducción del encintado plano con AFP con "steering" el cual permite "conducir" la fibra según una roseta de direcciones variable de acuerdo a una curva guía, en general paralela a la curvatura longitudinal de la pieza- Fig.6- pudiendo abordar altos niveles de curvatura (Radios<10 m) y configuraciones más optimizadas de laminados desde el punto de vista de dimensionado y compatibles con el proceso de conformado. La incorporación de esta tecnología en piezas curvas supuso, en un segundo ciclo de optimización, una reducción de peso un 10% mayor que en piezas sin la característica de steering así como un considerable ahorro de tiempo de ejecución y material debido a la posibilidad de cortes "netos" sin parada de encintado, en comparación con el ATL.



Fig. 6. Diferencias en encintado entre procesos ATL y AFP

La optimización de las estrategias de encintado resultan con valores de covering > 98% en las piezas de más alta curvatura.

La coordinación de la posición de refuerzos y transiciones de espesor, laminado-útil con objeto de mitigar la defectología asociada en rampas. Esto se logró mediante un sistema integrado de posicionadores tipo "poka-joke" que coordina las operaciones de encintado-corte y posicionamiento. Este sistema ha resultado extremadamente eficaz con 0 defectos por este motivo.

<u>El montaje de las piezas y su unión en los cruces</u> así como el propio ensamblaje de los paneles a las faldillas de los pies de las piezas exige un control de los ángulos de recuperación a nivel local y en la dirección longitudinal de las piezas. La adecuación del primero se consiguió mediante la caracterización del mismo mediante la realización de una detallada campaña de ensayos en diferentes laminados y la segunda mediante la incorporación en el útil de un sistema que permite un ligero ajuste en la curvatura de diseño del mismo.

<u>El concepto de utillaje mediante pisas metálicos flexibles</u> empleado ha permitido obtener piezas con un acabado prácticamente similar al obtenido por otras tecnologías de molde cerrado con un alto control de espesor (Desviación media <1%).

El resultado final ha sido un componente estable con un alto grado de madurez y reducida defectología.

3. CONCLUSIONES

El uso de tecnologías de encintado automático ATL/AFP como elemento innovador y en sustitución de procesos tradicionalmente manuales ha permitido, por un lado, como constituye la fabricación del cono de la S19.1, el obtener un alto nivel de integración en la fabricación del componente y por otro, como resulta en la fabricación de la estructura de carena ventral, obtener de manera flexible y robusta una variedad de elementos CFRP de geometrías y configuraciones complejas hasta ahora fabricadas en metal. La consiguiente reducción en el peso final de los elementos y simplificación de los procesos de montajes constituyen, finalmente, una significativa reducción de costes.

AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer a todo el equipo de ingeniería y fabricación de Alestis Aerospace por la gran labor que han desarrollado durante estos cinco años en el desarrollo y puesta a punto de estos dos componentes.



Evolución de la técnica del conformado en prensa y el impacto presente y futuro en la fabricación de piezas de material compuesto.

 <u>R. Pinillos¹</u>, A. Martínez-Cerezo¹, A. Pérez-Pastor²
1. Jigs & Tools + Tech. Syst AIRBUS, Illescas Plant, España.
2. ME Senior Expert in Composites Industr AIRBUS, Illescas Plant, España. <u>Ricardo.pinillos@airbus.com</u>

RESUMEN

During the last years the manufacturing of complex prepreg parts has been improved in terms of industrialization. Hot-forming technique with membrane has been used to fold laminates to its final shape before curing. This technique is restricted to simple parts with smooth surface and low thicknesses and low production rates. Press forming technique has been developed and used in production with success in the A350. It allows folding more complex laminates with more aggressive shapes, higher thicknesses and at higher rates.

A350 rear fuselage omega stringers and wing cover T-stringers are at the forefront inside Airbus for the successful implementation of this technology.

The present work gives an overview of the evolution of this technique and describes the main advantages compared to other techniques. The work also presents the main press features, restrictions and future research avenues.

PALABRAS CLAVE: CFRP, preimpregnado, conformado, prensa, preforma.

1. INTRODUCCIÓN

El uso de materiales compuestos en aeronáutica cada vez es mayor. Los beneficios son claros: óptima funcionalidad mecánica y reducción de peso.

Con la introducción de métodos cada vez más automatizados de deposición de fibra de carbono preimpregnada unidireccional para la fabricación de piezas monolíticas de la industria aeronáutica, se observó la necesidad de aplicar nuevas técnicas para dar una forma final a la pieza objeto.

Nació así el **conformado en caliente** de piezas laminadas en fibra de carbono preimpregnadas. Estas técnicas de conformado utilizan la combinación de presión y temperatura (80°C) que permite deformar la pieza, sin la pérdida de propiedades, hasta adquirir la forma deseada.



Existen dos técnicas principalmente que se han venido utilizando y desarrollando durante los últimos años con la llegada de nuevos programas cada vez más exigentes en calidad de pieza y rangos de fabricación.

El **conformado con membrana** aprovecha la elasticidad del material (membrana latex) para doblar (conformar) laminados de geometrías cuasi-rectas y espesores bajos. Sin embargo, con las geometrías más complejas, espesores grandes y cambios de pendiente más agresivos, esta técnica de conformado con membrana está muy limitada y es sustituida por la técnica de conformado en prensa.

El concepto de **conformado en prensa** como su propio nombre indica, utiliza el movimiento coordinado entre módulos con una holgura constante y controlada para doblar (conformar) laminados de geometrías más complejas y espesores mayores que con la técnica de conformado con membrana.

Ambas técnicas se han industrializado en diferentes programas con éxito y su demanda se ha venido incrementando últimamente con la exigencia de mayores rangos de producción. La Fig. 1, muestra la tendencia del mercado en el consumo de fibra de carbono [1].



Fig. 1. Demanda global de toneladas de fibra de carbono 2008-2020 *estimada.

La Fig. 2 muestra la tendencia del mercado en la producción de fibra de carbono destinado a la industria aeronáutica [2].



Fig. 2. Producción global de fibra de carbono. Fuente: Composites Forecasts & Consulting LLC



2. EVOLUCIÓN HISTÓRICA DEL PRESS-FORMING PARA MATERIALES PRE-IMPREGANADOS Y SU IMPACTO EN LA INDUSTRIA AERONÁUTICA

El conformado en prensa nació aproximadamente en 1993 con los primeros ensayos de doblado de un laminado mediante un dispositivo que controlaba la temperatura y la holgura de paso del laminado, para evitar que se generasen arrugas durante el doblado.



1994 Plan tecnológico.

Se realizaron los primeros conformados con prensa. La figura de abajo, muestra un esquema del dispositivo utilizado para realizar el conformado.



Fig. 3. Esquema de prototipo de prensa de conformado

2005 Airbus primera patente de conformado en prensa

N° Patente ES2257138A1 Procedimiento para conformar láminas estratificadas de material compuesto, con geometría de doble curvatura. Autor: Augusto Pérez Pastor



Fig. 4. Primer prototipo de prensa de conformado en caliente.

2008 Demostrador prensas ALCAS y FULLCODEM.

Se realizaron los primeros demostradores de prensa para conformar piezas destinadas a la fabricación del WLC/WUC y S19 del A350. Se probaron la viabilidad y capacidades del proceso ligadas a la geometría de la pieza a fabricar.





Fig. 5. Prensa demostrador ALCAS para la fabricación de larguerillos en T para el revestimiento superior del A350



Fig. 6. Prensa demostrador FULLCODEM para la fabricación de larguerillos en omega para la S19 de A350.

2011------2014

2011 Prensas de conformado de larguerillos en omega de la sección 19 del A350 V900.

Por primera vez se industrializó el proceso de fabricación de larguerillos con sección en omega para la fabricación en serie de la S19 del A350. Se fabricaron prensas dedicadas a cada larguerillo. Se fabricaron un total de 42 prensas cada una con sus módulos.



Fig. 5. Prensa para la fabricación de larguerillos en omega para la S19 de A350 V900.



2011 Prensas de conformado de larguerillos en T del revestimiento inferior del A350 V900 y V1000

Se industrializó el proceso de fabricación de larguerillos con sección en T para la fabricación en serie de los revestimientos superior e inferior del A350 V900. Estas prensas se diseñaron para poder fabricar tanto con la V900 como con V1000 mediante un intercambio simple de utillajes.





Fig. 6. Prensa para la fabricación de larguerillos en T para el revest inferior del A350 V900.

2013 Patente: Device and method of manufacturing omega stringer.

14382583.4-1308 Autores: Alberto Martinez Cerezo, Gabriel Cruzado Parla, Aquilino García García, Augusto Pérez Pastor, Pepe Cuenca Rincón.

2014 Prensas de conformado de larguerillos en omega de la sección 19 del A350 V1000

Se industrializó el proceso de fabricación de larguerillos con sección en omega para la fabricación de la S19 A350 V1000. En este caso se incrementó el nivel de automatización mediante el concepto de prensas con módulos intercambiables y se mejoró considerablemente la distribución en planta del proceso.



Fig. 7. Prensa para la fabricación de larguerillos en omega para la S19 de A350 V1000

2015. Prototipo de prensa de conformado para distintas piezas.

En los últimos años se han realizado ensayos de conformado en prensa de



piezas con geometrías diversas. Largueros, vigas, cuadernas de carga y de contorno son piezas susceptibles de ser fabricadas mediante esta tecnología.



Fig. 8. Prototipo de prensa para el conformado de largueros, vigas y cuadernas

3. CONCLUSIONES

Mediante el conformado en prensa se consigue fabricar piezas más precisas y con mayor cadencia de fabricación que otros procesos como conformado puede ser el conformado con membrana. Se trata de un proceso muy repetitivo y susceptible de una alta automatización.

La introducción de métodos más automáticos y fáciles de optimizar lleva a este tipo de proceso a ser el preferido a implementar en el conformado de piezas en material compuesto para el futuro.

AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer a las empresas Delta Vigo, Reductia, Aritex y al centro tecnológico FIDAMC como partícipes en la investigación, desarrollo e industrialización de esta tecnología.

REFERENCIAS

- 1. http://www.materialstoday.com/carbon-fiber/features/carbon-fibre-reinforced-plastics-market-continues/
- 2. http://www.compositesworld.com/articles/recycled-carbon-fiber



Vacuum bag leakage detection by helium means

Y. Míguez¹, A. Pérez¹, J. Jordán¹, G. Galera¹, L. Álvarez-Antoñón², A. Gordo³

- 1. Departamento de Ingeniería de Fabricación, AIRBUS, España.
- 2. Departamento de Ingeniería de Fabricación, CT Ingenieros, España.
- 3. Industrial SPC, CT Ingenieros, España.

yolanda.miguez@airbus.com

RESUMEN

Before curing a carbon fiber–reinforced plastic (CFRP) part into the autoclave, the vacuum bag has to be checked to avoid starting the curing cycle with vacuum leakages. These vacuum leakages can cause serious damages in the CFRP part, such as porosity or porosity in layer. The leakage detection operation is very time consuming with the current methods (ultrasound (US) devices). Besides, accuracy for detecting low leakages is not sufficient.

In the case of A350 wing covers 'direct bag' process (curing tools outside the vacuum bag), if there is a leakage under the curing tools, there is not valid method for leakage detection apart from helium. A leak detector based on mass spectrometers and quartz window sensors is needed to detect the presence of tracer gases. Helium is sprayed in a vacuum bag area; creating a local atmosphere (a chamber is needed). If a leakage exists, Helium will pass through it and dragged by vacuum will reach the spectrometer. If a leakage exists, helium will pass through it and dragged by vacuum will reach the spectrometer.

'Helium method' is in a development phase and has not yet reached its complete potential. This method shows approximately the area where the leakage is situated, but for fixing properly the vacuum bag break point, another method is necessary.

PALABRAS CLAVE: Helium, leakage detection

1. INTRODUCTION

The existent methods for leakage detection on vacuum bags for CFRP parts are based on ultrasound (US) devices or infrared (IR) cameras. US methods have several limitations, such as, the maximum distance between the leakage and the US device and the avoidance of external noises that can cause difficulties to detect the noise due to the leakage. Thermograph equipments are based on the same concepts used on maintenance works (for instance, electrical installations checks, looking for 'hot-points').



If there is a leakage in a vacuum bag, the affected area is cooler than the adjacent areas and the color is different (usually blue). The figure 1 shows an example.



Fig. 1 A vacuum bag checked using a thermographic camera. The leakage is clearly visible.

Despite the limitations, US and IR devices have acceptable results for CFRP parts manufacturing. However, new manufacturing methods such as 'direct bag' process (curing tools outside the vacuum bag) have new requirements and developing new leakages detection methods is mandatory.

'Helium method' is the only valid method if the leakage is situated in a non visible area (under curing tools in 'direct bag' process, for instance) or the part being manufactured is situated in a place with external noises.

2. EQUIPMENT

Currently, Helium test is used for tooling leakage detection. The Helium method for detecting leakages on vacuum bags is based on the same principles. The figure 2 shows basic equipment for Helium test.



Fig. 2 Basic equipment: leakage detector and display and helium bottle



The complexity of the equipment and software to display and analyze data increases according to the size, complexity and time requirements of the manufactured part. Ancillary pumps can be needed to get the highest possible vacuum level inside the vacuum bag (and increase the sensitivity for leakage detection) and also to recover, in a short period of time, the vacuum level inside the bag, when it is required to open it (as when it is necessary to reduce the amount of helium accumulated inside). A chamber is needed to create a local Helium atmosphere and determine the area where the leakage is located easier and quicker.

3. PROCEDURE

Helium is sprayed in the chamber. If there is a leakage in the area, the helium will pass through it and dragged by vacuum will reach the spectrometer (leakage detector). When the helium reaches the spectrometer, the display horizontal line starts to 'move up', showing that the amount of helium in the vacuum bag increases. The figure 3 shows different displays when an increase in the He amount is detected.





Fig. 3 The horizontal line 'moves up' when the He amount inside the vacuum bag increases



4. CONCLUSIONS

Helium detection is a 'promising' method for vacuum bags leakage detection, but several parameters, such as the time between the Helium application on the part and the display visualization, are still in a developing phase.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors want to thank OMC, OMK, Production and M&P Airbus people their contribution to the development of this procedure. We still need their cooperation.



HiTape®: A new efficient composite technology for primary aircraft structures

H. Girardy¹, J.M Beraud²

 Marketing New Processes, Hexcel Composites, France
Research and Development, Hexcel Composites, France <u>Henri, Girardy@hexcel.com</u>

ABSTRACT

OOA (Out of Autoclave) liquid infusion technologies are promising processes for primary aircraft composite structures where cost-effectiveness and high production rates are the main drivers. To meet these targets, Hexcel is developing the next generation of reinforcements, named HiTape®. HiTape® is a unique dry unidirectional carbon tape based on HexTow® carbon fiber, which combines the benefits of automated dry preform processing, the cost-effectiveness of infusion technologies and the high performance achieved today with primary structure prepregs. This innovative reinforcement allows dry preforms to be manufactured in fully automated AFP or ATL lay-up processes with high deposition rates.

PALABRAS CLAVE: carbon fiber, automated dry preform processing, primary aircraft composite structures

1. INTRODUCTION

Over the past 30 years, high performance composites have been successfully developed and used increasingly in the aircraft industry. Prepreg cured by autoclave is currently the leading composite technology.

However, rising demands from airlines for fuel-efficient aircraft, combined with increases in build rates, and the emergence of new aircraft manufacturers around the world will result in a greater focus on the cost of manufacturing composite aircraft structures for next generation aircraft

To meet those cost and production rate targets, it is accepted, within the composites industry, that Out of Autoclave Technologies could be candidates for primary structures if both the required performance and the process industrialization could be achieved.

For this, Hexcel has developed the next generation of reinforcements for primary structures which are processed by cost-effective vacuum infusion technology, called HiTape®.





Figure 1. An overview of part manufacture using the HiTape® process

2. MATERIAL DEFINITION AND KEY FEATURES

HiTape® is a dry unidirectional tape produced from reinforcing fibers, usually carbon, which are co-bonded with thermoplastic veils which has been developed to be laid-up into preforms using existing ATL or AFP machines for UD prepregs The material is engineered to offer optimum width tolerances that are comparable to prepreg slit tape.



Figure 2. HiTape® tape produced from carbon fibers

3. DRY PREFORM MANUFACTURING BY AUTOMATED PLACEMENT

The preforming is done by automated lay-up using heat at the location where the tape is laid-down (figure 3). Controlled heating is necessary; the heat source can be Infra Red or LASER.





Figure 3. Single curvature preform manufacturing by Coriolis Composites' AFP machine using 1/4" HiTape® and LASER placement.

4. LIQUID COMPOSITE MOLDING–VACUUM INFUSION OR RTM INJECTION

Resin Transfer Molding (or Injection Molding) or Vacuum injection technologies can be used to manufacture parts with HiTape. Both of these methods have been used to make demonstrator parts using HiTape® reinforcements in combination with HexFlow® RTM6 resin system, achieving a very low porosity content (less than 0.5% in volume) and high fiber volume content ($60\% \pm 3\%$).

5. MECHANICAL PROPERTIES

The mechanical properties of laminates made from HiTape® and HexFlow® resin systems are as high as those currently achieved using the latest generation prepregs, including damage tolerance (fig. 4).





Figur4. Mechanical properties HexTow® IMA 134 gsm

4. CONCLUSIONS

Hexcel is currently working on several aerospace projects to demonstrate both the technological feasibility and the cost benefits of HiTape® reinforcements for next generation aircraft structures

http://www.hexcel.com/products/aerospace/ahitape





MATERIALES COMPUESTOS DE MATRIZ CERÁMICA Y CEMENTICIA





497

Utilización de fibras de neumático fuera de uso en composites con base cemento activado alcalinamente

E. Gudiel, J. Payá, J. Monzó, V. Borrachero, N. Bouzón Instituto de Ciencia y Tecnología del Hormigón (ICITECH). Universitat Politècnica de València. Camino de Vera S/N. 46022, Valencia, España. <u>edgu@doctor.upv.es</u>

RESUMEN

La gestión de neumáticos fuera de uso (NFU) se ha convertido en un problema en muchos de los países del mundo, y más aun de países en vías de desarrollo, por la carencia de una recogida selectiva. El recauchutado o renovado de neumáticos es el proceso por el cual se procede a la sustitución de la banda de rodadura gastada, realizando la reconstrucción de su estructura original. El raspado de la superficie, raspado, es la etapa más significativa ya que es donde se genera la totalidad de los residuos que se obtienen en forma de fibras de neumático (FN) y partículas. Este tipo de residuos puede ser valorizado como materia prima para obtener elementos prefabricados no convencionales y de bajo coste económico y medio ambiental.

El objetivo de este estudio es la valorización del NFU a partir de su aplicación como fibras de neumático (FN) en mezclas conglomerantes ultraligeras con base cemento activado alcalinamente y estudiar sus propiedades, físicas, mecánicas y térmicas, para desarrollar aplicaciones en la ingeniería civil y la edificación.

El conglomerante de activación alcalina se fabrica mezclando un precursor, en este caso el residuo catalizador gastado de craqueo catalítico (FCC), con un activador alcalino consistente en mezcla de una ceniza de cáscara de arroz, hidróxido de sodio y agua. Las resistencias a compresión de los morteros de geopolímero con incorporación de FN están entre 2,00 y 8,00 MPa. Se alcanzan resistencias a compresión mínimas requeridas para piezas de fábrica silicocálcareas y de arcilla cocida. Las conductividades térmicas obtenidas demuestran que el incremento de FN en la dosificación disminuye los valores de conductividad térmica de los composites, alcanzando valores menores que en hormigones convencionales y similares al del hormigón con arcilla expandida.

PALABRAS CLAVE: Fibra de neumático, FCC, ceniza de cáscara de arroz, geopolímero, conductividad térmica, propiedades mecánicas.

1. INTRODUCCIÓN

El progresivo aumento de la cantidad de residuos de caucho producido a partir de neumáticos usados se ha traducido en un problema ambiental. Según los informes de las



mayores asociaciones de fabricantes de neumáticos y productos de caucho, la producción anual mundial de neumáticos es alrededor de 1,4 billones de unidades, lo que corresponde a un estimado de 17 millones de toneladas de neumáticos usados cada año. El dinámico crecimiento en el número de neumáticos usados está bien ejemplificado por la UE, donde la producción aumentó de 2,1 millones de toneladas en 1994 a 3,3 millones de toneladas en 2010, y el costo anual de su eliminación en países de la UE se ha calculado en cerca de 600 millones euros [1]. La generación de residuos es inevitable; por consiguiente, es indispensable contar con sistemas de gestión ambiental racionales que reduzcan al mínimo la generación de residuos y que aprovechen al máximo la reutilización y el reciclado, o si no, recuperar la energía y el material de los neumáticos de desecho, esto es, la valorización [2].

El II Plan nacional de neumáticos fuera de uso 2008 – 2015[3] prevé nuevos objetivos ecológicos para la gestión de los neumático fuera de uso (NFU). La gestión alternativa al depósito en vertederos puede seguir tres posibilidades. Recauchutado de NFU, tratamiento de NFU y la valorización. En este estudio, se analiza la valorización de FN como agregado ligero en mortero de base Cemento Activado Alcalinamente (CAA). Estudios previos realizados en hormigones de cemento portland y con FN demostraron una disminución de la densidad aparente en seco a medida que aumentan los contenidos de FN [4]. Además han identificado una pérdida de resistencia mecánica, en resistencia de flexión y compresión, incluso mediante el uso de fibras [5]. Esta consecuencia se puede atribuir a la poca o nula adherencia entre la matriz de cemento y el caucho [4]. Otras propiedades como las de tipo térmico [6] han atraído la curiosidad de otros investigadores.

En el presente trabajo, se evaluaron las propiedades mecánicas y de conductividad térmica de composites de matriz de CAA preparados a partir de FCC con refuerzo de FN.

2. ETAPA EXPERIMENTAL

2.1 Materiales

Se fabricaron morteros de geopolímero con una relación agua / binder (a / b) de 0,6 en peso y una proporción árido/material precursor (a/mp) de 2,25 en volumen. El material cementante es el catalizador gastado de craqueo catalítico FCC, con una densidad de 2,44 g / g/cm³.En la tabla 1 se muestra la composición química del FCC

	SiO ₂	Al_2O_3	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO_3	K_2O	PF	Na ₂ O	P_2O_5	TiO ₂
FCC	47,76	49,26	0,6	0,11	0,17	0,02	0,02	0,51	0,31	0,01	1,22

Tabla 1. Composición química del FCC en porcentaje

Las fibras de neumático (FN) fueron producidas en el proceso de reparación de la superficie de neumáticos de camión en el recauchutado, - en la etapa del raspado es donde se genera la totalidad de las fibras de neumático y partículas. Se separan las fibras de camión (FC) de las partículas y se usa una granulometría que fue retenida por la malla # 0,63 mm y luego analizada usando la normativa UNE - EN 196-1.





Fig. 1. Fibra de neumático de camión.

El árido empleado para la realización de los morteros de geopolímero fue árido silíceo y la granulometría ha sido analizada por tamizado según la serie de luces de malla de la normativa UNE – EN 196-1. Para determinar la densidad del árido silíceo se usó el método del picnómetro para las partículas comprendidas entre 0,063 mm y 4 mm – UNE –EN 1097-6, obteniendo una densidad de árido silíceo igual a = 2,54 g/cm³ En el caso de las fibras de neumático, se determina la densidad por diferencia de volumen desplazado usando acetona como fluido. La densidad obtenida para la FN fue de 1,25 g/cm³ Las distribuciones de tamaño de partícula de los agregados utilizados en este trabajo se muestran en la Fig. 2.



Fig. 2. Distribuciones de tamaño de partículas para FN y árido silíceo, en comparación con arena norma CEN (EN 196-1).

Los morteros de geopolímero con FN fueron elaborados en función del contenido en porcentaje de FN (FC15 y FC25) que corresponden a una sustitución de árido silíceo por FN del 15% y 25% en volumen, respectivamente. Para resaltar aún más las



propiedades de los morteros con FN, se hizo un mortero control (CTRL) sin FN, (100% de árido silíceo). Además, se elaboraron otros morteros geopoliméricos con 100% de FN, en donde las relaciones en volumen FCC/FN fueron 2/1, 1,4/1, 1/1 (FC2/1, FC 1,4/1 y FC1/1). En la tabla 2 se muestra un resumen de las dosificaciones de los morteros fabricados.

TIPO	FCC (g)	ACTIVADOR (g)	FN (g)	ARIDO (g)	
CTRL			0,0	1350,0	
FC15	450,0	270,0	166,2	1012,5	
FC25			97,5	1147,5	
FC 2/1	675,0	405,0			
FC1,4/1	472,5	283,5	435,0	0,0	
FC 1/1	337,5	202,5			

Tabla 2. Dosificaciones de los morteros

2.2 Procedimientos y pruebas

Se realiza dos amasadas por cada tipo de mortero, con cantidad suficiente para confeccionar 3 probetas de $40x40x160 \text{ mm}^3$. Unas probetas se conservaron en una cámara húmeda, a 20 ° C y 100% de humedad relativa durante 28 días y otras muestras a 7 días a una temperatura de 65 ° C. Se determina el peso saturado y seco de cada espécimen, tras la inmersión en agua durante 24 horas y su posterior secado en estufa a 60° hasta alcanzar una masa constante. Se obtuvo la resistencia mecánica, en el entorno de control de desplazamiento a una velocidad de 1 mm/min, con una máquina de ensayo universal (Instron modelo 3382). Se realizaron los test de conductividad térmica usando el equipo C- THERM TCI. Este método permite estimar la conductividad térmica del material en un intervalo comprendido entre de 0.2 y 29 W/mK

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se han caracterizado propiedades físicas y mecánicas de composites con base de cemento activado alcalinamente y FN.

3.1 Densidad aparente en seco y absorción de agua

En la Fig. 3 están representados los valores de densidad aparente seca (Dap) y absorción (Abs) respectivamente de mortero CTRL (sin FN) y con sustitución parcial del árido silíceo por FN. Se puede extraer que la Dap disminuye con el aumento de la sustitución de árido silíceo por FN, ya que la densidad del agregado silíceo es dos veces mayor que la densidad de FN. En todos los casos, los valores de absorción son más altos, que los obtenidos para el mortero control.





Fig. 3. Densidad aparente en seco y la absorción en porcentaje

3.2. Propiedades mecánicas

En la Tabla 3 se incluyen los valores de resistencia a flexión y a compresión de los morteros con árido silíceo y sin árido silíceo (solo FN). Los resultados muestran que la incorporación de FN causa pérdida significativa sobre la resistencia mecánica. El curado a 20°C durante 28 días ofrece en general mejores resultados, que el curado a 65°C durante 7 días. Esto se presenta también para el mortero control, lo cual significa que el curado afecta de forma importante a la matriz de cemento activado alcalinamente. En los morteros sin árido la resistencia a flexión y compresión disminuye lógicamente respecto de los que si lo contienen, presentando mejores valores de resistencias el mortero con relación FCC/FN de 2/1.

	7 días 65 °C	28 dias T ^o A ^o	7 días 65 °C	28 dias T° A°	
Mortero	Rf (MPa)	Rf (MPa)	Rc (MPa)	Rc (MPa)	
CTRL	$8,38 \pm 0,00$	9,01 ± 0,81	$41,26 \pm 1,62$	$49,10 \pm 1,89$	
FC15	$5,14 \pm 0,19$	6,71 ± 0,13	$23,10 \pm 1,17$	$32,14 \pm 0,48$	
FC25	$4,30 \pm 0,21$	$4,91 \pm 0,71$	$18,35 \pm 0,93$	$22,95 \pm 1,10$	
FC2/1	$1,\!86\pm0,\!09$	$2,44 \pm 0,07$	$7,06 \pm 0,64$	$8,22 \pm 0,22$	
FC1,4/1	$1,71 \pm 0,12$	$1,83 \pm 0,07$	$5,\!44 \pm 0,\!43$	$5,83 \pm 0,23$	
FC1/1	$1,21 \pm 0,02$	$1,38 \pm 0,08$	$3,30 \pm 0,40$	$3,10 \pm 0,14$	

Tabla 3. Propiedades mecánicas de los morteros: flexión (Rf) y compresión (Rc)

3.3 Conductividad térmica

Los resultados de conductividad térmica se listan en la Tabla 4. Se muestra que el aumento de la cantidad de FN disminuye la conductividad térmica de los morteros. Para los morteros con sustitución parcial de árido silíceo por FN se alcanza una conductividad térmica menor que la del hormigón de cemento portland convencional ($\lambda = 1,9 \text{ a } 0,97 \text{ W} / (\text{m K})$) [7]. Por otra parte, en los composites solamente con fibra, los valores se encuentran en la franja intermedia habitual para el hormigón con arcilla expandida ($\lambda = 0,76-0,27 \text{ W} / (\text{m K})$) [7]. Estos resultados pondrían de manifiesto el interés del uso de la FN en la preparación de composites con una baja conductividad térmica.



Muestra	λ (W / mK)
CTRL	$1,201 \pm 0,080$
FC15	$1,044 \pm 0,101$
FC25	$0,993 \pm 0,012$
FC2/1	$0,532 \pm 0,037$
FC1,4/1	0,503 ± 0,011
FC1/1	0,523 ± 0,011

Fabla 4. Conductivida	l térmica de las pruebas
-----------------------	--------------------------

4. CONCLUSIONES

- (1) El uso de FN como agregado condujo a una reducción de la densidad aparente en seco y un aumento de la absorción, en comparación con los valores obtenidos para el mortero CTRL de referencia.
- (2) La resistencia a la compresión de morteros que contienen FN varió de 3 a 32 MPa. Las propiedades mecánicas disminuyeron a medida que la FN se incrementó en cada una de las muestras.
- (3) Los resultados de conductividad térmica disminuyeron al aumentar el contenido de FN. La conductividad térmica del FC1/1 se encontró que era 0,52 W / (m K).
- (4) El uso de FN procedente de NFU en materiales de base CAA, puede mejorar las propiedades térmicas de estos materiales.

REFERENCIAS

- 1 SIENKIEWICZ M, KUCINSKA-LIPKA J, JANIK H, BALAS A. Progress in used tyres management in the European Union: a review. Waste Manag 2012; 32(10):1742–51.
- 2 MIGUEL SÁNCHEZ Y MARTA GUZMÁN. Análisis de la eficiencia medioambiental del recauchutado de neumáticos Edita: Universidad Miguel Hernandez de Elche. ISBN: 978-84-96297-92-0. p. 2.
- 3 España. Ministerio de medio ambiente. II Plan nacional de neumáticos fuera de uso 2008-2015. Versión preliminar. Anexo 4 Plan nacional integrado de residuos (PNIR) 2008- 2015 [en línea] p. 343-365.
- 4 SIDDIQUE R, NAIK TR. Properties of concrete containing scrap-tire rubber. Overview Waste Manag 2004; 24:563–9.
- 5 KHALOO AR, DEHESTANI M, RAHMATABADI P. Mechanical properties of concrete containing a high volume of tire-rubber particles. Waste Manag 2008; 28:2472–82.
- 6 HERRERO S, MAYOR P, HERNANDEZ-OLIVARES F. Influence of proportion and particle size gradation of rubber from end-of-life tires on mechanical, thermal and acoustic properties of plaster–rubber mortars. Mater Des 2013; 47:633–42.
- 7 Catálogo de elementos constructivos del CTE. Marzo 2010 p.17-18



Caracterización físico-mecánica de materiales compuestos de matriz cementicia con aligerantes de construcción

<u>T.V. Esquerdo-Llore</u>t¹, J. Carbajo San Martín², J. Ramis Soriano², A.V. Nadal-Gisbert M.A. Peydro-Rasero³

- 1.- Departamento de Ingeniería Mecánica y de Materiales, Grupo de investigación IDF, Universidad Politécnica de Valencia, España.
- 2.- Departamento de Física, Grupo de investigación ISTS, Universidad de Alicante, España.
- Departamento de Ingeniería Mecánica y de Materiales, Grupo de investigación ITM, Universidad Politécnica de Valencia, España.

toesllo1@mcm.upv.es

RESUMEN

Los materiales expandidos derivados de arcillas se emplean en el sector de la construcción de forma habitual. Las ventajas de estos materiales se centran en la reducción en peso del mortero y en las buenas propiedades de confort resultantes: térmicas y acústicas. Desde un punto de vista sostenible estos materiales son derivados de rocas naturales, por lo que pueden ser reciclados y no suponen una carga contaminante al medio ambiente. En este trabajo se lleva a cabo la caracterización acústica en tubo de impedancia de materiales expandidos empleando cemento Portland como material de adhesión. Las probetas para realizar este estudio acústico han sido elaboradas con materiales aligerantes en distintos porcentajes, lo que permite obtener diferentes materiales porosos y determinar su comportamiento acústico.

PALABRAS CLAVE: aligerantes, cemento portland, materiales compuestos.

1. INTRODUCCIÓN

En el sector de la construcción donde es conveniente reducir el peso de los elementos de la edificación, se emplea de forma habitual materiales aligerados que no comprometan la resistencia estructural. Puede encontrarse trabajos que abordan el estudio de materiales aligerantes en los morteros. Jo et al. [1] estudian las propiedades mecánicas de mortero de cemento con agregado de reciclado de PET y reciclado de mortero. Por su estructura y composición, algunos materiales presentan ventajas en aplicaciones acústicas. El interés por emplear materiales fuera de uso y reducir los residuos plantea unas alternativas nuevas para la reducción del peso en estructuras de edificación. El reciclado de triturado de neumáticos permite reducir la creciente carga mediambiental de los neumáticos fuera de uso. Los trabajos de Horoshenkov et al. [2] y Maderuelo et al. [3] estudian el efecto de la respuesta acústica del triturado de neumático y ofrecen una perspectiva de estos nuevos materiales. Pueden encontrarse estudios con material de



naturaleza muy diversa. Zhu et al. [4] analizan las posibilidades acústicas de materiales basados en biomasa y Ramis et al. [5] analizan el caso de materiales absorbentes basados en fibras de coco. En el trabajo de Branco et al. [6] sobre pavimentos de cemento para tráfico de vehículos se estudia el comportamiento acústico con agregados de poliestireno expandido y arcilla expandida.

Otros agregados que ofrecen buen comportamiento térmico y acústico y que se emplean como aligerantes son los materiales expandidos. Vasina et all. [7] estudian materiales granulares empleando arlita y cemento como aglutinante en diversos grados de compactación. A nivel comercial es posible encontrar materiales tales como arlita, vermiculta y perlita. Así en Bartolini et al. [8], se estudia el comportamiento resistente y acústico de estos materiales porsos de arlita empleando resinas epoxy como ligante. En estas referencias se concluye que los materiales granulares basados en agregados ligeros son una alternativa viable para su uso en la construcción, ofreciendo además buen comportamiento en un determinado rango de frecuencias.

2. MATERIALES EMPLEADOS

Los materiales empleados en este trabajo han sido la arlita y la vermiculita. La arlita es un árido de arcilla de gran ligereza que tras su extracción en cantera a cielo abierto, se desbasta para obtener arcilla pura y se seca en ambientes cerrados. Posteriormente se mezcla con materia orgánica y se introduce en un horno para elevar su temperatura de forma rápida hasta los 1200°C. Los gases de combustión de la materia orgánica provocan la expansión de la arcilla hasta 5 veces su tamaño original y le da su característica interna con microporos de forma esférica. Dependiendo de la granulometría, su densidad varía entre 325 y 750 kg/m³.

La vermiculita es un mineral formado por silicatos de Hierro y Magnesio que se obtiene con un procedimiento similar al descrito para la arlita. La roca extraída se limpia y tritura en diferentes tamaños. Posteriormente es sometida a un calentamiento con temperaturas inferiores al empleado en la arlita. Las temperaturas varían entre los 800 y 1100°C. Las partículas de agua contenidas en la roca virgen se vaporizan y aumentan su volumen entre 8 y 15 veces su espesor original. La densidad de las vermiculitas varía entre 60 y 140 kg/m³. El aspecto externo de estos materiales es muy distinto. Mientras que en la arlita se obtienen granos con forma ligeramente redondeada y con porosidad interna, en el caso de la vermiculita se obtienen granos con una estructura foliada. La Figura 1 ilustra la estructura externa de la arlita y la vermiculita empleada.



Fig. 1. Partículas de arlita y vermiculita tomadas con lupa Olympus SZX7 x12.5



A partir de la proporción en peso de material virgen-cemento-agua, la preparación de las muestras se ha iniciado mezclando el cemento con el agua hasta conseguir una mezcla homogénea y a continuación se ha vertido el material virgen: arlita o vermiculita, según el caso. El amasado se ha realizado mediante una amasadora mecánica tipo orbital marca BOMANN, modelo CB 332, al nivel 3 de amasado (amasado medio siguiendo la norma UNE EN 196-1 [9]). El cemento utilizado es cemento blanco de alta resistencia Portland BL I 52.5 R. Experimentalmente se ha observado que el empleo de cemento de menor resistencia proporciona baja cohesión del material granular y dificulta su manipulación. Finalmente, para facilitar el fraguado interno, las muestras han sido extraídas de los moldes después de 48 h siguiendo la Norma UNE-EN 196-3 [10]. El fraguado se ha realizado a temperatura ambiente de 23°C y una humedad del 34%.

Tabla 1. Porcentaje promedio en gramos de la distribución granulométrica de los materiales empleados

Tamiz (mm)	0	0,063	0,125	0,250	0,500	1	2	4	8
Arlita	0,04	0,06	0,12	0,09	0,15	0,12	20,88	74,07	4,48
V2	1,08	0,92	3,03	7,03	20,33	54,63	12,99	0,00	0,00
V3	0,52	0,20	0,72	1,05	8,09	28,34	52,68	8,40	0,00

En el mercado existen diversas granulometrías de estos materiales. La arlita se ha tamizado para obtener material virgen con dos tipos de granulometrías: tamaño de granos no superior a 2mm y tamaño inferior a 4mm. En el caso de la vermiculita se ha empleado la vermiculita tipo 2 (V2) y la tipo 3 (V3) con las granulometrías indicadas en la tabla 1. Se han preparado 5 tipos de probetas: 2 granulometrías de arlita, una mezcla con vermiculita V3 y dos muestras con vermiculita de menor tamaño (V2).

El reparto en peso de material virgen, cemento y agua no modifica el tamaño de las muestras en el caso de la arlita (Arl). Las propiedades físicas de los materiales empleados son muy distintas. Mientras que la arlita presenta dificultad en la absorción de agua, la vermiculita es altamente absorbente de fluidos, resultando que la vermiculita es muy sensible a las cantidades de cemento y agua que se emplean. El exceso de estas dosificaciones facilita el apelmazamiento de las partículas durante el amasado, con lo que se obtiene un material resistente pero con baja porosidad. En el caso de niveles bajos de cemento y agua, la adherencia del material resultante es muy baja lo que imposibilita su aplicación para su uso en edificación. Así pues, es importante encontrar una solución de compromiso que proporcione un material con porosidad suficiente para ser utilizado como absorbente acústico pero que a su vez disponga de suficiente consistencia.

De cada material se han elaborado y estudiado acústicamente 6 probetas cilíndricas de 72mm de diámetro y 50mm de longitud. La Figura 2 muestra un ejemplo de cada material y las cantidades en gramos de material virgen, cemento y agua empleado para conseguir la granulometría de las probetas.





Arl gruesa 100-66.6-33.3 Arl fina 100-66.6-33.3

V3 20-100-V2 20-80-64

V2 20-100-61.5

Fig. 2. Fotografías de las probetas estudiadas

68.5

3. RESULTADOS EXPERIMENTALES

El comportamiento acústico de cada material se ha determinado experimentalmente mediante la obtención del coeficiente de absorción y la resistencia al flujo. La figura 3 muestra los resultados promediados del coeficiente de absorción entre las 6 muestras de cada tipo de material en el rango de frecuencias entre 200 y 2200 Hz. La medición se ha realizado en un tubo de impedancia empleando el método descrito en la norma UNE -EN ISO 10534-2 [11]. Utilizando la metodología propuesta por Ingard-Dear [12] se ha cuantificado la resistencia al fluio empleando el tubo de ensavo de impedancias mediante técnicas acústicas.

Los resultados obtenidos indican que estos materiales granulares son aptos como materiales de absorción acústica, aunque su rango óptimo se encuentra muy localizado: en torno a los 1200Hz. Todos los materiales ofrecen una respuesta similar en todo el rango de frecuencias estudiado. La comparativa del tamaño de grano para un mismo tipo de agregado indica que los compuestos con menor tamaño de grano presentan valores ligeramente más altos de absorción y en mayor rango de frecuencias que en granos más grandes. Esto está justificado por la mayor resistencia al flujo que ofrecen las probetas de grano menor. El máximo del coeficiente de absorción se desplaza a frecuencias más bajas con tamaños de grano más fino. Esto es debido a valores más altos de resistencia al fluio en este tipo de muestras.



4. CONCLUSIONES

Se ha estudiado la aplicabilidad de materiales granulares porosos de matriz rígida con aligerantes naturales y cemento en el ámbito de la construcción como elementos de absorción acústica. Las probetas se han elaborado siguiendo el proceso habitual en la preparación de morteros y se han ensayado en un tubo de impedancia para obtener el coeficiente de absorción acústico y la resistencia al flujo de aire mediante técnicas acústicas. Los resultados experimentales indican valores elevados de absorción en un rango de frecuencia determinado, mostrando un comportamiento muy similar para las composiciones estudiadas. Los valores obtenidos de la resistencia al flujo ayudan a comprender la respuesta que ofrecen estos materiales al paso de las ondas acústicas. La naturaleza del agregado no ofrece diferencias en el comportamiento en frecuencias para las probetas estudiadas, desprendiéndose de esto que la morfología de los poros (área y tortuosidad) tiene mayor importancia en la respuesta acústica.

REFERENCIAS

- 1. Jo, B.W., Park, S.K Y Park, J.C. (2008). Mechanical properties of performance of polymer concrete made with recycled PET and recycled concrete aggregates. *Construction and Buildings Materials, 22 (12), pp. 2281-2291.*
- 2. HOROSHENKOV, K.V. Y SWIFT, M.J. (2001) The effect of consolidation on the acoustic properties of loose rubber granulates. *Applied Acoustics*, 62, pp. 665-690.
- 3. MADERUELO, R., MORILLAS, J., MARTIN, M., ESCOBAR, V. Y GONZALO, G. (2013). Acoustical performance of porous absorber made from recycled rubber and polyurethane resin en *Proceedings of Meetings on Acoustics, Rio de Janeiro*, *Brasil*, pp. 15013-15013.
- 4. ZHU, X., KIM, B., WANG, Q. Y WU, Q. (2014). Recent advances in the sound insulation properties of bio-based materials. *BioResources*, 9 (1), pp. 1764-1786.



- 5. RAMIS, J., DEL REY, R., ALBA, J., GODINHO, L. Y CARBAJO, J. (2014). A model for acoustic absorbent materials derived from coconut fiber. *Materiales de Construcción, 64*.
- BRANCO, F.G. Y GODINHO, L. (2013). On the use of lightweight mortars for the minimization of impact sound transmission. *Construction and Building Materials*, 45, pp. 184-191.
- VASINA, M., HUGHES, C., HOROSHENKOV, K.V. Y LAPCIK JR, L. (2006). The acoustical properties of consolidated expanded clay granulates. *Applied Acoustics*, 67, pp. 787–796.
- 8. BARTOLINI, R., FILIPPOZZI, S., PRINCI, E., SCHENONE, C. Y VICINI, S. (2010). Acoustic and mechanical properties of expanded clay granulates consolidated by epoxy resin. *Applied Clay Science*, 48 (3), pp. 460-465.
- 9. Métodos de ensayo de cementos. Parte 1. Determinación de resistencias mecánicas. UNE-EN 196-1:2005.
- 10. Métodos de ensayo de cementos. Parte 3. Determinación del tiempo de fraguado y de la estabilidad de volumen. UNE-EN 196-3:2005.
- Determinación del coeficiente de absorción acústica y de la impedancia acústica en tubos de impedancia. Parte2: Método de la función de transferencia. UNE-EN ISO 10534-2:2002
- 12 INGARD, K.U. Y Dear, T.A. (1985) Measurement of acoustic flow resistances. *Journal of Sound and Vibration. 103 (4), 567-572.*



Caracterización físico-mecánica de materiales compuestos de matriz yesosa reforzada con fibras poliméricas

C. Puchades Gonzalez¹, <u>A.V. Nadal-Gisbert</u>¹, O. Gutiérrez Moscardó², E. Fages Santana²

- 1 ITM (Instituto de tecnología de Materiales), Grupo de investigación GICAE, Universidad Politècnica de València, Alcoi, España.
- 2 AITEX (Asociación para la Investigación de la Industria Textil), Técnico de Desarrollo de Proyectos I+D del Grupo de Materiales y Sostenibilidad. anadal@mcm.upv.es

RESUMEN

Se plantea como objetivos analizar el comportamiento mecánico de materiales compuestos de matriz yesosa reforzados con fibras de diferente naturaleza polimérica en propiedades tales como la resistencia a flexión y compresión así como el análisis de la fractura, para dirimir entre otros aspectos la distribución de la fase dispersa como su adherencia a la fase matriz. En este trabajo se presentan los resultados obtenidos con la fibra de polipropileno y aramida.

PALABRAS CLAVE: fibras poliméricas, yeso reforzados, escayola reforzada.

1. INTRODUCCIÓN

La composición química de la escayola y el yeso es mayoritariamente sulfato de calcio hidratado CaSO₄·1/2H₂O y 2CaSO₄·H₂O. El uso del yeso reforzado con fibras es un hecho tradicional en la sujeción de placas de escayola, donde tradicionalmente se ha empleado el esparto majado. El objetivo fundamental de reforzar las escayolas ha sido mejorar la tenacidad a partir del denominado efecto de fibra [1]. La introducción de fibras de diferente naturaleza se realiza en este tipo de materiales para incrementar el módulo de resistencia a flexión, y la tenacidad [2]. Los tipos de fibra empleados como refuerzo van desde las fibras de naturaleza cerámica [2], polimérica [3] y naturales o recicladas [4]. En otros trabajos se plantea además del empleo de fibras de refuerzo la modificación de las matrices[5].

2. MATERIALES Y PROCEDIMIENTOS.

El yeso empleado ha sido Yeso YG/L B1 y las fibras empleadas han sido polipropileno y aramida de 6mm de longitud.

Los ensayos a los que se han sometido las muestras de 40*40*160 se han realizado siguiendo la norma UNE EN 13279-2, los resultados analizados han sido el módulo de elasticidad, la resistencia a flexión y compresión y el análisis de las fractura. Se



emplearon relaciones A/Y de 0,55 y los porcentajes de fibra fueron del 1%, la longitud de la fibra de 6mm en ambos casos. Los resultados a flexión presentan valores semejantes para los dos tipos de refuerzo, destacando la tenacidad conseguida en el caso de refuerzo con fibra de aramida.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

En la figura 1 se muestran los resultados obtenidos en los ensayos de flexión, mientras que en la figura 2 aparecen los resultados de compresión.



Fig. 1 a y b. Ensayo de flexotracción en las muestras reforzadas con fibra de aramida y de polipropileno.







Fig.2 a y b. Ensayo de compresión en las muestras reforzadas con fibra de aramida y de polipropileno.

Los resultados a flexión presentan valores semejantes para los dos tipos de refuerzo, destacando que se mantienen las resistencias mecánicas a flexión y se incrementa la tenacidad en ambos casos, siendo mayor en el caso de la fibra de aramida. En los resultados a compresión se muestra un descenso de la resistencia mecánica para ambos casos.

En la tabla 1 aparecen los resultados obtenidos en el ensayo de ultrasonidos.

Tabla 1. Módulo de elasticidad (MPa)	
YESO REFORZADO CON FIBRA	MPa
Yeso al 100%	6487,86
Fibra de Aramida cortada (6 mm)	6369,79
Fibra de PP multifilamento (6 mm)	6664,19



Los módulos de elasticidad obtenidos son inferiores para la muestra reforzada con aramida, aunque se diferenciaron tan solo en un 2%, para ambos casos con respecto a la muestra de yeso.

En las figura 3a y 3b aparece la muestra de las fracturas de ambos materiales.



Fig.3 a y b. Imagen mediante SEM de Yeso reforzado con fibra de aramida(a) y de polipropileno(b).

La observación de ambas fracturas indica en principio una buena adhesión entre matriz y fibra.

4. CONCLUSIONES

Concluimos que con los resultados obtenidos se comprueba la mejora en general de las propiedades mecánicas del yeso al ser reforzado con este tipo de fibras, con un incremento de la tenacidad y un mantenimiento o ligera mejora de la resistencia a la flexión. En el caso de compresión la resistencia en ambos casos sufre un ligero descenso. En cuanto al mantenimiento de las resistencias a flexión indican una buena adherencia matriz fibra. En el caso de compresión, posiblemente debido a la diferencias entre los coeficientes de Poisson de la matriz y la fibra, la interfase de estas se encuentra



sometida a un esfuerzo de tracción elevado que provoca el despegue de la interfase y un debilitamiento del refuerzo que la fibra provoca bajo estas condiciones de esfuerzo. Las muestras observadas mediante microscopia electrónica muestran una buena adherencia matriz/fibra. En cuanto al módulo de elasticidad, las variaciones en los valores de los materiales compuestos con respecto al yeso son muy bajos, lo que parece indicar la buena transmisión ultrasónica entre matriz y refuerzo.

Los siguientes pasos a realizar serían:

- Emplear porcentajes menores de fibra.
- Emplear porcentajes en volumen.
- Elaboración de muestras de mayor longitud para ensayos de ultrasonidos y emisión acústica.
- Comprobación y ensayo de la longitud de refuerzo de las fibras.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer a la Conselleria d'Economia, Industria, Turisme i Ocupació y al IVACE (Instituto Valenciano de Competitividad Empresarial) por el apoyo económico concedido al proyecto en el que se enmarcan estas investigaciones, y que lleva por título "CONSTRUTEX: I+D de sistemas textiles de aplicación en el sector de la construcción, combinando sostenibilidad, tecnicidad y diseño". Esta iniciativa está cofinanciada por los fondos FEDER de la Unión Europea. Expediente: IMAMCI/2014/1.

6. REFERENCIAS

- 1. EVE, S., et al., *Microstructural and mechanical behaviour of polyamide fibrereinforced plaster composites.* Journal of the European Ceramic Society, 2002. **22**(13): p. 2269-2275.
- ALI, M.A. AND F.J. GRIMER, MECHANICAL PROPERTIES OF GLASS FIBRE-REINFORCED GYPSUM. Journal of Materials Science, 1969. 4(5): p. 389-&.
- 3. EVE, S., M. GOMINA, G. ORANGE, *Effects of polyamide and polypropylene fibres on the setting and the mechanical properties of plaster*, in *Euro Ceramics Viii, Pts 1-3*, H. Mandal and L. Ovecoglu, Editors. 2004. p. 2531-2535.
- 4. PARRES, F., J.E. CRESPO-AMOROS, A. NADAL-GISBERT, *Mechanical properties analysis of plaster reinforced with fiber and microfiber obtained from shredded tires.* Construction and Building Materials, 2009. **23**(10): p. 3182-3188.
- 5. GARCIA SANTOS, A., *Caracterización de compuestos de escayola reforzados, en relación con el tipo de refuerzo y la relación A/Y.* Informes de la Construcción, 2004. **56**(493): p. 19-31.




Propiedades mecánicas de escayolas reforzadas con fibras sintéticas, recicladas y naturales

A.V. Nadal-Gisbert¹, J.M. Gadea², J.E.Crespo¹, J.G. Segura², E. Juliá², P. Brotons Jover¹

- 1. ITM (Instituto de tecnología de Materiales), Grupo de investigación GICAE, Universidad Politècnica de València, Alcoi, España.
- 2. Centro de Técnologias Físicas, Universitat Politècnica de València, Alcoi, España.

anadal@mcm.upv.es

RESUMEN

En el trabajo también se analiza la posibilidad de reforzar escayolas mediante la adición de fibras de origen natural, fibras procedentes del reciclado de neumáticos, creando un material compuesto en el que las fibras contribuyen al aumento de la resistencia mecánica a la vez que se produce una regulación en los procesos de fraguado y disminución de peso.

PALABRAS CLAVE: escayola, matriz cerámica, fibras naturales, reciclado de neumático, sika.

1. INTRODUCCIÓN

Conocida la problemática ambiental que genera la presencia de la gran cantidad de NFUs (Neumáticos fuera de uso) y que durante el proceso de triturado de los mismos se produce como subproducto la presencia de fibras textiles (Fluff). Se plantea en un principio, buscar, un mecanismo de reciclado para estas fibras. Asimismo se ampliará el estudio al uso de otros tipos de fibras naturales y artificiales con el fin de comparar resultados. Por lo tanto el objetivo principal de este estudio es comparar las propiedades de productos obtenidos por la incorporación a la escayola de fibras procedentes del triturado de neumático, con fibras ya existentes en el mercado de origen sintético y fibras de origen natural como el sisal y el esparto. Por añadido se busca ofrecer al mercado unos productos con un valor añadido.

2. MATERIALES

La escayola utilizada ha sido combinada con diferentes tipos de fibras y diferentes relaciones Agua/Yeso. Para la realización de este estudio se ha utilizado agua potable según indica la norma. Las fibras utilizadas pueden observarse en la figura 1.









(b)



(c) (d) .Figura 1. (a) Fibra SikaFiber M-12; (b) Fibras procedentes del triturado del neumático (Rmd); (c) Fibras de Sisal (d) Fibras de Esparto

A continuación se añade la tabla 1 con todas las probetas de Escayola realizadas para este estudio con las proporciones de agua, yeso y fibras.

NOMBRE	AGUA	YESO	% FIBRA	FIBRA (g)	A/Y
sin fibra	840,00	1400,00	-	-	0,6
sin fibra	1120,00	1400,00	-	-	0,8
sin fibra	640,00	512,00	-	-	1,25
sin fibra	480,00	289,16	-	-	1,66
sika	2711	1633	0,39	16,94	1,66
sika	2711	1633	0,78	33,88	1,66
sika	2711	1633	1,31	56,91	1,66
sika	2711	1633	2,48	107,73	1,66
rmd	2711	1633	0,39	16,94	1,66
rmd	2711	1633	0,78	33,88	1,66
rmd	2711	1633	1,31	56,91	1,66
sisal	2711	1633	0,39	16,94	1,66
sisal	2711	1633	0,78	33,88	1,66
sisal	2711	1633	1,31	56,91	1,66
esparto	2711	1633	0,39	16,94	1,66
esparto	2711	1633	0,78	33,88	1,66
esparto	2711	1633	1,31	56,91	1,66

Tahla 1	Com	nosición d	lel material	utilizado	nara las	nrohetas d	e escavola
I abla I	L. COM	posicion c	iei materia	utilizado	para las	propetas u	e escayola

Primeramente se optó por utilizar una relación de agua/yeso igual a 0,6, esta relación dejaba la mezcla muy espesa y a la hora de introducir fibra, el fraguado era muy rápido. Se tomó la decisión de aumentar la relación de agua/yeso hasta un valor de 1,66, de tal



manera que el fraguado no era tan rápido y permite una mejor manipulación a la hora de introducir las fibras.

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS

En este apartado se explican los ensayos realizados sobre las probetas, los resultados obtenidos y el análisis de los mismos

3.1. Resistencia a compresión

Las probetas ensayadas son de escayola con fibra Sika, Rmd, Sisal y Esparto. Según la Norma UNE-EN 196-1 la resistencia a compresión se calcula usando la siguiente fórmula:

$$R_{c} = \frac{F}{S}$$
(1)

Siendo R_c la resistencia a compresión, F el esfuerzo máximo de rotura y S la superficie de los platos de compresión. Compresión Escayola

Se utiliza el equipo universal IBERTEST modelo ELIB-50/W (Figura 2), pero con un dispositivo especial para el ensayo según la Norma UNE-EN 196-1 que debe ir incorporado a la placa inferior de la maquina. El plato inferior recibe la carga del plato superior de la maquina.



Figura 2. Dispositivo de compresión para probetas de Escayola.

Seguidamente se adjuntan los resultados obtenidos para probetas de escayola sin fibra, con Sika, con Rmd, con Esparto y con Sisal.



Sin fibra	σ (MPa)	Sika (g)	σ (MPa)	Rmd (g)	σ (Mpa)	Esparto (g)	σ (Mpa)	Sisal (g)	σ (Mpa)
A/Y=0,6	7,97	16,94	6,07	16,94	1,13	16,94	1,12	16,94	1,36
A/Y=0,8	4,71	33,88	1,51	33,88	1,06	33,88	1,08	33,88	1,09
A/Y=1,25	2,00	56,91	1,10	56,91	0,99	56,91	0,88	56,91	0,91
A/Y=1,66	1,05	107,73	0,86						

Tabla 2. Resultados de la resistencia a compresión de la escayola

La resistencia a compresión de la escayola con fibras disminuye frente a una matriz sin reforzar conforme se incrementa la proporción de agua.. La función de las fibras es resistir fundamentalmente los esfuerzos de tracción que la escayola es incapaz de resistir. Siendo así que las fibras no resisten compresiones pues son flexibles, la disminución de área de escayola genera una disminución de la resistencia a compresión a medida que aumentamos la cantidad de fibra, hecho este que se acentua aún más con el incremento de la proporción de agua. Por otro lado se observa que la fibra Sika es la que mejor comportamiento tiene frente a la compresión del conjunto.

3.2. Resistencia a flexión

La flexión genera esfuerzos de compresión y de tracción, así como de cortante. Con este ensayo se pretende determinar la mejor composición de las probetas para resistir este tipo de solicitación.

La tensión se obtiene de la aplicación de la ecuación de Navier según ecuación (2)

$$\sigma = \frac{M_t}{W} = \frac{\frac{F}{2} * \frac{l}{2}}{\frac{l}{d}} = \frac{\frac{F * l}{4}}{\frac{bh^3}{\frac{12}{2}}}$$
(2)

Se utiliza el método de carga de los tres puntos con el equipo de la figura 3.



Figura 3. Ensayo de flexión para una probeta de Escayola



En las tablas 3 y 4 se pueden observar los resultados obtenidos de la tensión de rotura a flexión para escayolas sin fibra y para escayolas con los demás tipos de fibra.

Tabla 3. Resultados de la tensión de rotura a flexión para escayola sin fibra

	σ (Mpa)	A/Y	
Sin fibra	3,88	0,60	
Sin fibra	2,17	0,80	
Sin fibra	1,02	1,25	
Sin fibra	0,55	1,66	

Tabla 4. Resultados de la tensión de rotura a flexión para escayola con fibra

NOMBRE	σ (Mpa)	A/Y
Rmd 16,94 gr	0,43	1,66
Rmd 33,88 gr	0,41	1,66
Rmd 56,91 gr	0,35	1,66
Sika 16,94 gr	2,23	1,66
Sika 33,88 gr	0,66	1,66
Sika 56,91 gr	0,67	1,66
Sika 107,73 gr	0,89	1,66
Sisal 16,94 gr	0,61	1,66
Sisal 33,88 gr	0,63	1,66
Sisal 56,91 gr	0,69	1,66
Esparto 16,94 gr	0,87	1,66
Esparto 33,88 gr	0,49	1,66

En los resultados se observa que a mayor proporción de agua en las probetas sin fibra menor resistencia a flexión, concordante con el ensayo de compresión donde sucede lo mismo. En cuanto a las probetas con inclusión de distintas fibras y proporciones de las mismas indicar que:

- Con las fibras Rmd y Sisal a medida que se incrementa la cantidad de fibra la resistencia a flexión aumenta, aunque no significativamente.
- Con Sika la resistencia a flexión es máxima para el menor porcentaje de fibra, reduciéndose significativamente para mayores proporciones de fibra
- Con Esparto la resistencia es también mayor con una menor cantidad del mismo.
- La comparación de la influencia de las distintas fibras se observa que la que mayor resistencia ofrece es la Sika y con la mínima proporción de fibra.
- A tener en cuenta que las probetas a las que se les ha incorporado fibras tienen una proporción de agua/yeso de 1'66, la más alta del estudio y para la cual la escayola sin fibra tiene una resistencia menor.



4. CONCLUSIONES

Este estudio inicial de determinación de propiedades mecánicas de escayolas reforzadas, confirma que las fibras utilizadas pueden mejorar el comportamiento resistente de la escayola, no obstante se han tenido serios problemas a la hora de incorporar las fibras de manera homogénea a la pasta de escayola. Por ese motivo se ha aumentado la cantidad de agua, a pesar de rebajar la resistencia. Con un sistema de moldeo y mezcla más apropiado podrían conseguirse mejores resultados.

5. REFERENCIAS

- 1. DALMAY, P., ET AL. Properties of cellulosic fibre reinforced plaster: influence of hemp or flax fibres on the properties of set gypsum. *Journal of Materials Science*, 2010. 45(3): p. 793-803.
- GAO, Z.D. AND G.Z. LI. Effect of Straw Fiber Modification on Performance of Gypsum Composite. Advances in Building Materials, Pts 1-3, L. J. Li, Editor. 2011. p. 1455-1458.
- 3. WANG, Y.Y. AND G.Z. LI. Mechanical performance of straw fiber reinforced desulfurization gypsum composite materials. *Advances in Composites, Pts 1 and 2, J.L. Bu, Z.Y. Jiang, and S. Jiao, Editors. 2011. p. 299-302.*
- 4. AICHER, S., W. KLOCK, AND H.W. REINHARDT. Fracture toughness of wood fiber gypsum panels from size effect law. *Journal of Engineering Mechanics-Asce*, 2006. 132(7): p. 730-738.
- 5. PARRES, F., J.E. CRESPO-AMOROS, AND A. NADAL-GISBERT. Mechanical properties analysis of plaster reinforced with fiber and microfiber obtained from shredded tires. *Construction and Building Materials, 2009.* 23(10): p. 3182-3188.



Análisis de la fiabilidad de materiales compuestos de matriz de arcilla cocida con 20 % escoria de aluminio

R. Martín, M. Cisneros, L.E.G. Cambronero, JM Ruiz-Román

Departamento de Ingeniería geológica y minera, Universidad Politécnica de Madrid, España. <u>manuel.cisneros@upm.es</u>

RESUMEN

La incorporación de escorias de aluminio a productos de arcilla permite modificar las propiedades de la misma tras su cocción. Para contenidos del 20 % de escoria se obtiene un material compuesto (CMC) de matriz de arcilla cocida de baja porosidad junto con las partículas de aluminio metálico en dicha matriz y una zona de reacción matrizescoria formada por alúmina. Mediante el procesado de la escoria y diferentes condiciones de mezclado en molino de bolas se obtienen materiales con densidades próximas a 2,0 g/cm3 y con diferentes grados de integración del aluminio en la matriz de arcilla cocida. En estas condiciones se controla la oxidación de las partículas de aluminio de la escoria durante la cocción de la arcilla y los mecanismos de exudación de aluminio metálico tras la cocción, inhibiéndose los mismos bajo ciertas condiciones de procesado. En todos los casos se ha obtenido una distribución uniforme de la escoria en la matriz de arcilla.

Mediante la aplicación de la estadística de Weibull a series de 30 probetas rectangulares de arcilla cocida con 20 % de escoria y su ensayo a flexión (UNE- EN ISO 3325), se ha determinado el tipo de tratamiento más apropiado antes de su mezcla con la arcilla, así como la influencia de las condiciones de mezclado en el valor de m.

PALABRAS CLAVE: CMC's, Escoria de aluminio, Arcilla cocida, fiabilidad.

1. INTRODUCCION

La industria metalúrgica produce durante sus procesos de fusión diferentes tipos de escorias. Su reciclado es una de las líneas de interés para estas industrias. En el caso de las escorias de aluminio, su tratamiento inicial consiste en una recuperación del aluminio [1] mediante métodos mecánicos seguido de un tratamiento químico, o plasma [2]. Este método conduce a que la escoria final apenas contenga aluminio y sea rica en sales solubles [3,4], lo que limita su almacenamiento en escombreras.

La escoria es una mezcla de aluminio metal y productos no metálicos como óxidos, nitruros y carburos de aluminio, sales y otros óxidos metálicos [1]. Después del tratamiento mecánico [1] se obtiene un residuo cuya composición típica es de 5-20 % de aluminio metálico recuperable en las escorias mediante métodos químicos. Además del



Al metálico, se encuentran en la escoria compuestos como corindón (Al_2O_3) , espinelas $(MgAl_2O_4)$, bayerita $(Al(OH)_3, AlN, Al_2S_3, halita (NaCl), silvita (KCl), Al_4C_3, FeSO_3, SiO_2, MgO, etc. El aluminio presente en estas sales es bajo (5–10 %) siendo en su mayor parte como sales solubles [5].$

Alternativamente se ha planteado la adición de las escorias en materiales de construcción [3,4] de forma que tras un procesado de las mismas permita la obtención de materiales compuestos de matriz cerámica. En general se busca que la adición suponga un refuerzo o de una segunda fase (partículas, whiskers, fibras y plaquetas) que mejore su tenacidad. Sin embargo la falta de homogeneidad en la dispersión de dicha fase de refuerzo o su alteración durante el procesado conduce a que si bien pueda mejorarse su tenacidad, puede disminuirse la fiabilidad del material cerámico como consecuencia de una elevada dispersión de sus valores característicos Esta dispersión puede deberse, en su mayor parte, al procesado y en cierta medida al propio método de ensayo. La fiabilidad puede definirse como la extensión de las propiedades, de modo que su definición se encuentra asociada a la probabilidad de fallo o de supervivencia [6]. Las principales leyes de probabilidad utilizadas para estudiar la fiabilidad son la ley normal o de Gauss, la ley exponencial o de Poisson, la distribución $\chi 2$ y la distribución de Weibull [7].

Existen dificultades para evaluar la fiabilidad de los materiales cerámicos. Dos fuentes importantes de dificultades son la presencia de defectos superficiales y de volumen (poros, inclusiones,...), por ejemplo defectos con un tamaño inferior 50 μ m no son fácilmente detectables por métodos de ensayos no destructivos y sin embargo son responsables del fallo del componente [8].

En trabajos anteriores [9] se obtiene que la adición directa de escoria mejora la densidad de la arcilla y para ciertos tratamientos de la escoria mejora sus propiedades mecánicas y reduce su variación dimensional. A los distintos tipos de tratamiento y de procesado de la arcilla cocida con un 20 % de escoria de aluminio, se ha aplicado la distribución de Weibull dada su flexibilidad y por ello se puede adaptar a una gran variedad de datos (UNE EN 61649: 2012 Análisis de Weibull).

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1 Escorias de fusión

Las escorias procedentes de la fusión de chatarras de aluminio son trituradas en molino de bolas hasta alcanzar un tamaño inferior a 630 micras. La composición de las mismas se corresponde a las utilizadas por otros autores [1,2], es decir sales solubles, aluminio metálico y óxidos (principalmente alúmina).

Con el fin de eliminar las sales solubles y oxidar el aluminio metálico, se sometieron los polvos de escoria a dos tratamientos. El primero es un tratamiento térmico (Escoria TT) a 750 °C y el segundo es el siguiente tratamiento termoquímico (Escoria TTQ): disolución en agua en ebullición y calcinación a 750 °C.



2.2 Materiales compuestos de arcilla 20 % escoria

La arcilla seca (<630 micras) es mezclada con 20 % de escoria TTQ en molino planetario aplicando tres condiciones de mezclado: Baja energía, Media energía [9] y Alta energía, variando la velocidad y duración. Posteriormente se incorpora a las mezclas un contenido de agua próximo al 8 %. En el caso de las mezclas con arcilla tratada térmicamente (ESC TT) se emplearon condiciones de mezcla de media energía.

La compactación se realizó a 150 MPa para obtener probetas rectangulares conforme a la norma UNE-EN ISO 3325 en matriz flotante. Tras secado, se sinterizan al aire a 980 °C durante 1 h. Los ensayos de flexión se realizaron según la norma UNE-EN ISO 3325 en las 30 probetas. Las superficies de fractura de las probetas ensayadas a flexión se observaron mediante microscopia óptica a bajos aumentos.

La distribución de módulo de Weibull que se aplicó es de dos parámetros [10], según la expresión:

$$Ln[ln(1/(1-P_f)] = m \ln \sigma - m \ln \sigma_o$$
(1)

que considera normalmente a (i-0,3)/N+0, 4) como estimación de la probabilidad de fallo. Se determinaron m (módulo de Weibull) y σ_o (resistencia característica del material). Igualmente se obtuvo el parámetro de regresión de dicha recta conforme a los valores mecánicos obtenidos y el valor de la resistencia media a flexión.

3. RESULTADOS Y DISCUSION

3.1 Superficie de fractura

La densidad de los materiales compuestos obtenidos es próxima a 2,0 g /cm³ [9]. En todos los casos, el material presenta, tras su sinterización, una pequeña exudación de aluminio metálico, excepto si se aplica una mezcla de alta energía. En estas condiciones el tamaño de la partícula de escoria es muy pequeño como puede verse en la superficie de fractura del material (Fig. 1, dcha). Para otras condiciones de mezcla los materiales presentan un mayor tamaño de dichas partículas, en cuyo interior se encuentra aluminio si este no ha reaccionado completamente con la matriz (Fig. 1, izda).



Figura 1. Fractura de la arcilla+20%Escoria obtenida a baja energía de mezclado (izq) y a alta energía de mezclado (dcha)



3.2 Tratamiento de la escoria.

Los resultados del análisis de fiabilidad mediante la distribución de Weibull de la Figura 2 se recogen en la Tabla 1, junto con el valor de la resistencia media a flexión. Una pendiente más cercana a la vertical representa un mayor módulo de Weibull (Tabla 1), mientras que, un mayor valor en abscisas representa una mayor resistencia a la flexión del material. Los coeficientes de correlación de todos los materiales fueron mayores del 93 %. El tratamiento termoquímico de la escoria, mejora las propiedades mecánicas del material y también su fiabilidad (Tabla 1). Así se obtienen módulos de m = 9,4 para la arcilla + 20 % escoria si esta es tratada térmicamente, y de m = 16,48 si lo es termoquímicamente. La resistencia característica del material (σ_0) es ligeramente mayor que el valor medio de la resistencia a flexión.



Figura 2. Distribución de Weibull para los materiales ARC+20ESC en función del tratamiento de la escoria

 Tabla 1. Valores de resistencia mecánica y de la distribución de Weibull en función de tratamiento de la escoria

	Valores de la regr	esión	Resistencia a flexión, MPa		
Material	Ecuación	R	σ_{o}	Media	
ARC+20ESC TT	Y= 9,4002 x-33,376	0.938	34,83	33.10	
ARC+20ESC TTQ	Y= 16,484- 26,26	0.9303	37,25	36.11	



Figura 3. Distribución de Weibull para los materiales ARC+20ESC en función de la energía de mezclado

3.3 Energía de mezclado

Los resultados del análisis de fiabilidad mediante la distribución de Weibull de la Figura 3 se recogen en la Tabla 2, junto con el valor de la resistencia media a flexión. Se observa que la energía de mezclado influye en las propiedades mecánicas del material y también en su fiabilidad, obteniéndose los menores valores de resistencia cuando la mezcla es de baja energía. Así se obtienen módulos de fiabilidad de m = 12,26 para la arcilla + 20 % escoria TTQ, si la mezcla es de baja energía y de 8.10 si se mezcla en condiciones de alta energía (Tabla 2). La fiabilidad alcanzada es por ello menor que en el caso de una mezcla de media energía, que es de 16,48 [9]. La resistencia característica del material (σ_0) es casi la misma que el valor medio de la resistencia a flexión cuando las condiciones son de baja energía.

 Tabla 2. Valores de resistencia mecánica y de la distribución de Weibull en función de tratamiento de la escoria

	Valores de la regre	sión lineal	Resistencia	a a flexión (MPa)
Tipo de Mezclado	Ecuación	Valor de R	σ_{o}	Valor medio
BAJA ENERGIA	Y=12,261x-38,316	0,9004	22,76	22,38
ALTA ENERGIA	Y=8,1039x-29,463	0,9541	37,93	31,48

En la distribución de Weibull de los CMCs obtenidos con una mezclado de baja energía podría presentar dos comportamientos diferentes: una a altas resistencias mecánica y otra para bajas resistencias mecánicas (ln σ <3, Figura 3), con pendientes diferentes del módulo de Weibull, y por ello esta serie s la que presente menor valor de correlación: 0,9 (Tabla 2). Así, el análisis de los datos de los materiales de menor resistencia obtenidos dentro de esta serie de mezcla de baja energía indican que mejorarían su fiabilidad al presentar una pendiente más cercana a la vertical.



4 CONCLUSIONES

La aplicación de la distribución de Weibull a las dos condiciones de procesado estudiadas, permite obtener una mayor fiabilidad en aquellos CMC's de arcilla cocida con 20 % de escoria tratada termoquímicante. Igualmente, resulta tener mayor fiabilidad aquella CMC's que se obtienen mediante una mezcla arcilla-escoria tratada termoquímicamente con una energía de mezclado media, que además presentan un valor medio de resistencia a flexión mayor que en las otras condiciones de mezclado empleadas.

REFERENCIAS

- 1. SHINZATO, MC, HYPOLITO, R (2005), Solid waste from aluminum recycling process: characterization and reuse of its economically valuable constituents. *Waste management* 25,pp 37-46.
- 2. MOLISANI,L, DE CARGO, AC, PORTELA,JCS, NARITA,NE (2008). Evaluation of aluminum dross waste as raw material for refractories.
- 3. SHEN H, FORSSBERG, E (2003). An overview of recovery of metals from slags. *Waste Management*, 23, pp 933–49.
- 4. LUCHEVA, B, TSONEV, T, PETKOV, R. (2005). Non-waste aluminium dross recycling. *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy*, 40(4), pp 335–8
- CULTRONE, G, SEBASTIÁN, E(2009). Fly ash addition in clayey materials to improve the quality of solid bricks. *Construction and Building Materials* 23,pp 1178–1184.
- 6. ANTON,N (1998). Obtención de nuevos materiales cerámicos y compuestos basados en Clinker portland: estudio de la sinterabilidad, propiedades mecánicas y tribologicas. *Tesis Doctoral*.
- 7. ANDERSON RM (1989). Testing Advanced Ceramics. Adv. Mat. and Processses. 3, pp 31-36.
- 8. ROMERA, J. Ingeniería de fiabilidad y mantenibilidad (1995). *Curso ESPOL* 1995/96.
- MARTIN, R, CISNEROS, M, CAMBRONERO, LEG, RUIZ-ROMAN, JM Y SANCHEZ, E. (2014). Influencia de la adición de escoria de aluminio a las propiedades mecánicas de la arcilla cocida. *Actas XIII Congreso Nacional de Materiales 2014. Barcelona*. pp 154-155
- CIAS, A, WRONSKI, AS (2010). Mechanical properties distribution of PM manganese steels analysed by Gaussian and Weibull statistics. *Powder Metallurgy* 53(4), pp 328-335.



Composites de vidrio oxicarburo de silicio/carbono

M.A. Mazo, A. Tamayo, F. Rubio, J. Rubio

Departamento de Química Física de Superfícies y Procesos, Instituto de Cerámica y Vidrio, CSIC, Madrid, España. sandra@icv.csic.es

RESUMEN

Los vidrios de oxicarburo (SiOC) están formados por una red mixta de Si, O y C que también presenta una fase de Csp² denominada C_{libre}. Estos materiales presentan un buen comportamiento mecánico, una gran resistencia frente a la oxidación y la corrosión y un excepcional comportamiento a elevadas temperaturas lo que les hace unos buenos candidatos para aplicaciones a elevada temperatura en ambientes agresivos. Además la incorporación de refuerzos de carbono en estos materiales probablemente aumentará ciertas propiedades del material entre las que se destaca la conductividad térmica y eléctrica. En este trabajo se han desarrollado composites de matriz de vidrio de oxicarburo reforzados con carbono (SiOC/C). Los materiales de partida se han mezclado mediante molienda en atrición y posteriormente han sido densificados a 1500 °C mediante sinterización no convencional con el fin de obtener composites completamente densos sin que se produzca la degradación del refuerzo de carbono. Para ello se han realizado una sinterización mediante descarga eléctrica, también conocida como spark plasma sintering (SPS) que aplica de forma simultanea una corriente eléctrica para efectuar el calentamiento y un prensado uniaxial durante la sinterización lo que permite aumentar la velocidad de calentamiento, así como rebajar las temperaturas y los tiempos de sinterización dando lugar a la obtención de composites densos que no podían ser obtenidos mediante técnicas de sinterización convencional. Los composites de SiOC/C obtenidos presentan un coeficiente de dilatación bajo de $1.8 \times 10^{-6} \,^{\circ}\text{C}^{-1}$, así como una conductividad eléctrica de 100 S/m y una conductividad térmica de 3.1 W/mK.

PALABRAS CLAVE: Composites, conductividad térmica, conductividad eléctrica, coeficiente de dilatación.

1. INTRODUCCIÓN

Los vidrios de oxicarburo de silicio (SiOC) son una familia de materiales en los que se ha introducido carbono dentro de la red vítrea que aparece acompañada de una fase de carbono tipo grafito denominada carbono libre (SiOC + Clibre) (*Pantano et al.*) [1]. Estos materiales presentan unas propiedades intrínsecas tales como buena resistencia mecánica, y una alta resistencia química y frente a la temperatura lo que le hace buenos candidatos para ser empleados como materiales estructurales donde además se requieran altas temperaturas de uso en ambientes agresivos.(*Ionescu et al.*) [2].



Diversos autores han desarrollo métodos para obtener SiOC densos, entre los que se destaca el empleo del procesamiento cerámico tradicional para la obtención de piezas densas de SiOC (*Mazo et al.*) [3]. Por otro lado, últimamente el spark plasma sintering (SPS) se está empleando para la obtención de materiales densos de todo tipo (*Orrù et al.*) [4]. El SPS es una técnica de sinterización no convencional que emplea una corriente eléctrica para efectuar el calentamiento y además se lleva a cabo de manera simultánea un presado uniaxial. Todo esto se traduce en un aumento de la velocidad de calentamiento, de unos tiempos de sinterización más cortos así como una temperatura de sinterización menor, que abre la posibilidad de obtener materiales densos que no podían ser obtenidos por métodos de sinterización convencionales (*Munir at al.*) [5].

En este trabajo se han obtenido composites densos de vidrio de oxicarburo reforzados con carbono, SiOC/C, empleando SPS. Esta técnica de sinterización no convencional va a permitir en primer lugar preservar el refuerzo de carbono en el material final sin que se produzca su degradación de una forma masiva y en segundo lugar, la obtención de materiales densos. La incorporación de carbono en el composite va a aumentar tanto la conductividad térmica como la eléctrica.

2. EXPERIMENTAL

2.1 Preparación de materiales

Los materiales híbridos orgánico-inorgánico se sinterizaron mediante el proceso sol-gel a partir de Tetraetilortosilicato (TEOS) y polidimetilsiloxano (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 oxicarburo en polvo tal y como esta descrito en un trabajo anterior (*Mazo et al.*) [3]. Posteriormente los polvos de SiOC se mezclaron mediante molienda en atrición con carbono en una proporción del 10 % en peso.

Estos polvos de vidrio de oxicarburo + carbono (SiOC/C) fueron sinterizados mediante un equipo de SPS a 1500 °C a 40 MPa. Por otro lado, también se llevó a cabo la sinterización de polvos de SiOC sin carbono para poder comparar los resultados obtenidos. Tras el proceso de sinterización se obtuvieron unos 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 oxicarburo-carbono obtenidos mediante sinterización por SPS ha sido estudiada a partir de las superficies pulidas de cada uno de ellos mediante un equipo de microscopía electrónica de barrido (Hitachi TM-1000).

Por otro lado, la densidad real de cada uno de los nanocomposites de vidrio de oxicarburo se ha determinado a partir de las muestras en polvo que presentaban un tamaño de partícula inferior a 100 μ m. Las medidas se realizaron con un picnómetro de Helio (Quantchrome Corp. 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 oxicarburo, definiendo la porosidad (P) mediante la ecuación (1) descrita a continuación:

$$P = 1-(D.aparente/D.real)$$
(1)

Finalmente, se ha medido la conductivdad térmica y eléctrica de los composites SiOC/C. La conductividad térmica (K) se ha medido con un analizador de conductividad térmica (C-ThermTCi, Mathis Instruments Ltd., Canada) equipado con un sensor de reflectancia calorífica. Se ha medido la conductividad eléctrica (σ) por el método de los 4 polos mediante un multímetro (Modelo 2410, Keithely Instruments Inc.). Se utilizaron probetas prismáticas con los polos pintado de plata.

2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura 1 se muestran las fotografías obtenidas para el material de vidrio de oxicarburo sin carbono (a) SiOC) y para el composite de SiOC + carbono (b) SiOC/C) obtenidos tras las sinterización mediante SPS. Tal y como en ambos casos los materiales obtenidos son bastante densos, pero tal y como puede apreciarse en el caso del SiOC (Fig.1a)) las superficie es completamente lisa, mientras que para el caso del composite SiOC/C el refuerzo esta homogéneamente distribuido en la matriz sin apreciarse la presencia de burbujas o huecos que pudieran indicar una mala densificación del material.



Fig. 1. Micrografía de la superficie pulida de a) SiOC y b) SiOC-C composite.

La microestructura observada mediante microscopía electrónica de barrido está de acuerdo con los datos de densificación obtenidos (Tabla 1). Tal y como puede apreciarse el SiOC presenta una densificación casi completa mientras que el SiOC/C debido a la presencia del refuerzo de carbono la densificación disminuye ligeramente.

En la Tabla 2 se muestran los valores de conductividad térmica, eléctrica y coeficiente de dilatación tanto de SiOC como de SiOC/C, a su vez esto valores se comparan con los de la sílice.



Tabla 1. Densidades aparente yteórica y grado de densificación alcanzado por los composites tras la sinterización mediante SPS.

Nombre	D. Aparente	D. Teórica	Densificación
	(g/mL)	(g/mL)	(%)
SiOC	2.20	2.25	95
SiOC-C	2.17	2.25	93

Tal y como puede apreciarse en primer lugar los resultados obtenidos de conductividad térmica (K) para los SiOC son comparables a los de la sílice, sin embargo este valor es sustancialmente superior en el caso de los composites SiOC/C. Por otro lado, para el caso de la conductividad eléctrica (σ) la incorporación de carbono dentro de la red vítrea aumenta la conductividad eléctrica en los SiOC si se comparan con la sílice, siento este aumento muy superior aumentando casi 6 órdenes de magnitud al incorporar los refuerzos de carbono.

Para finalizar el coeficiente de dilatación (α) obtenido tanto para SiOC como para los composites SiOC/C es muy similar aproximadamente 1.80 x10⁻⁶, siendo este valor ligeramente superior al obtenido para la sílice.

Tabla 1. Propiedades térmica	s y eléctricas de composi	tes obtenidos mediante SPS
------------------------------	---------------------------	----------------------------

	Silice	SiOC	SiOC/C
$K (W.m^{-1}.K^{-1})$	1.4	1.4	3.0
$\Sigma (\Omega.cm^{-1})$	1.0 x 10 ⁻¹²	2.0 x10 ⁻⁵	7.0
$A x 10^{-6} (°C^{-1})$	0.40	1.80	1.81

3. CONCLUSIONES

Se han obtenido piezas densas de composites de SiOC/C mediante el empleo de SPS sin que se obtenga la degradación del refuerzo de carbono tras el proceso de sinterización. Como consecuencia de la incorporación del carbono en el composite SiOC/C éste presenta unos valores de conductividad térmica y eléctrica muy superiores a los obtenidos para la sílice vítrea dando un valor adicional a estos materiales y aumentando su posibles campos de aplicación. Finalmente, el valor del coeficiente de dilatación sólo aumenta ligeramente con respecto al obtenido por la sílice.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido realizado gracias a al Proyecto "Investigación en Materiales y Diseños Innovadores para Receptores Avanzados Solares (MIRASOL). Ref: ENE2012-39385-C03-01" financiado por el Ministerio de Economía y Competitividad (España).

A. Tamayo también agradece al CSIC por el contrato JAE-Doc del Programa de la "Junta para la Ampliación de Estudios" confinanciado por el FSE.

Además, se agradece al Dr. A.C. Caballero (Departamento de Electrocerámica, ICV-CSIC la realización de las medidas de conductividad eléctrica.



REFERENCIAS

- PANTANO, C.G., SINGH, A.K. Y ZHANG, H. (1999). Silicon oxycarbide glasses. J. Sol-Gel Sci. Tech., 14, pp. 7-25.
- IONESCU, E., KLEEBE, H.-J., Y RIEDEL, R. (2012). Silicon-containing polymerderived ceramic nanocomposites (PDC-NCs): preparative approaches and properties. *Chem. Soc. Rev.*, 2012, 41, pp. 5032–5052.
- MAZO, M.A., NISTAL, A., CABALLERO, A.C., RUBIO, F., RUBIO, J. Y OTEO, J.L. (2013). Influence of processing conditions in TEOS/PDMS derived silicon oxycarbide materials. Part 1: Microstructure and properties *J. Eur. Ceram. Soc.*, 33, pp. 1195–1205
- 4. MUNIR, Z.A., ANSELMI-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.
- ORRÙ, 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.*





Composites de matriz vitrocerámica (LAS) reforzados con SiC para colectores solares de alta concentración

N. Cornejo, A. Tamayo, M.A. Mazo, L. Pascual, F. Rubio, J. Rubio

Departamento de Química-Física de Superficies y Procesos. Instituto de Cerámica y Vidrio. CSIC. Madrid. España.

jrubio@icv.csic.es

RESUMEN

En este trabajo se han preparado materiales compuestos de matriz vitrocerámica de LiO₂.Al₂O₃.SiO₂ (LAS) reforzados con partículas de SiC en concentraciones 35/65, 40/60, 45/55 y 50/50, respectivamente. El procesamiento ha sido de tipo cerámico por mezclado en seco y sinterización a 1500 °C. Se ha estudiado la microestructura de estos composites mediante espectroscopías Raman, FT-IR y difracción de rayos X. Estos materiales se han caracterizado para su uso en colectores solares de concentración a alta temperatura (1000 °C). Para ello se ha determinado la reflectancia, emitancia y transmitancia en función de la relación LAS/SiC. Así mismo, se ha buscado conseguir materiales compuestos de bajo o nulo coeficiente de expansión a elevadas temperaturas. La emitancia de los composites se ha determinado entre 25 y 1000 °C. Los resultados se han referido siempre a los del cuerpo negro para tener valores cuantitativos. En todos los casos se han restado los valores correspondientes al sistema de calentamiento, para lo cual se ha utilizado un sistema de fibra óptica para dirigir la señal emitida al detector. Así mismo se han utilizado otros materiales cerámicos (alúmina, circona, SiC, cordierita y mullita) para su comparación. Los resultados obtenidos resultan prometedores en cuanto a la relación coeficiente de dilatación – emisividad térmica. Así, al aumentar la relación LAS/SiC disminuye el coeficiente de dilatación a valores muy bajos, si bien la emitancia no cambia sustancialmente. Igualmente la reflectancia es en todos los casos próxima al 7%. Estos resultados indican la posibilidad de utilizar estos composites en torres colectoras de generación de energía eléctrica a partir de energía solar de concentración.

PALABRAS CLAVE: Composites, LAS/SiC, energía solar térmica, propiedades ópticas.

1. INTRODUCCIÓN

Los colectores solares de alta temperatura (CSP) requieren materiales especiales capaces de resistir elevados gradientes térmicos y poseer buenas propiedades tanto térmicas como mecánicas. En este sentido los materiales compuestos de matriz cerámica pueden ser muy adecuados para tal uso, por lo que se han probado cerámicas de cordierita, alúmina y SiC, entre otras, siendo la más apropiada la de SiC bien sea en forma monolítica o bien infiltrada con Si metálico para disminuir la presencia de poros



(y por ello aumentar las propiedades mecánicas) así como aumentar aún más la conductividad térmica. En muchas partes del receptor CSP la cerámica más apropiada hasta el día de hoy es el SiC, pero su coste de fabricación es importante y, sobre todo, en aquellas situaciones en las que no se requieran elevadas conductividades térmicas o bien que se requieran muy bajos coeficientes de expansión térmica (CET), puede ser sustituida por otros materiales como son los que se han desarrollado en este trabajo. Estos materiales son composites de matriz vitrocerámica reforzada con partículas de SiC en concentraciones variables en los que la matriz tiene un CET próximo a cero. Estos composites se han caracterizado estructural y ópticamente con el fin de obtener materiales que mejoren al SiC utilizado hoy en día en los CSP.

Por lo que respecta a las matrices cerámicas y/o vítreas, en los últimos años se ha llevado a cabo una amplia investigación sobre materiales vitrocerámicos, principalmente de los tipo spodumena (LiO₂-Al₂O₃-SiO₂: LAS), cordierita (MgO-Al₂O₃-SiO₂: MAS) o celsiana (BaO-Al₂O₃-SiO₂: BAS), debido a su carácter refractario (elevados puntos de fusión), pequeños coeficientes de expansión térmica (menores de $9x10^{-7} \, {}^{\circ}{\rm C}^{-1}$) y elevada resistencia a la oxidación (Canillo et al.) [1]. En el caso concreto de los vitrocerámicos de espodumena, éstos presentan cierta transparencia lo que unido a la alta resistencia mecánica (150 MPa) y elevado módulo elástico (100 GPa), les hace ser muy interesantes dentro del campo de los pavimentos y revestimientos cerámicos (Guo et al.) [2]. Los materiales vitrocerámicos de espodumena han sido los primeros desarrollados industrialmente y los que hoy en día tienen una importancia económica mayor pero, a pesar de ello han sido poco estudiados como matrices para materiales compuestos, sino que los más estudiados han sido los de tipo celsiana reforzados con fibras de SiC puesto que las propiedades de la celsiana son mayores que las de la espodumena.

2. EXPERIMENTAL

2.1 Materiales

Los composites desarrollados se han obtenido a partir de mezclas de polvo vitrocerámico (LAS) de composición $4SiO_2.Al_2O_3.Li_2O$ y tamaño medio de 5 µm, mezclados con nanopartículas de SiC de 0.7 µm. Las partículas se mezclaron en molino de atrición durante 2 h, se secaron y tamizaron para eliminar aglomerados y posteriormente se prensaron a 8 Tm y se sinterizaron a 1100 °C en horno eléctrico. Se prepararon las cuatro composiciones SiC/LAS siguientes: 50/50, 45/55, 40/50, 35/65. Dado que el SiC posee un valor del CET de 5.10^{-6} °C⁻¹. Las piezas obtenidas fueron de un diámetro de 3 cm y espesor de 3 mm. Las densidades alcanzadas fueron superiores al 97 % en todos los casos.

2.2 Métodos

Los materiales compuestos preparados se han caracterizado mediante espectroscopia Raman (Renishaw, in Via), difracción de rayos x o DRX (Brucker D8 Advance), espectroscopía UV-vis-NIR (Perkin-Elmer Lambda 950) y medidor de emitancia (desarrollado en nuestro laboratorio). Los materiales se han caracterizado sin ningún tipo de tratamiento o preparación excepto cuando fueron realizados los DRX para lo que tuvieron que ser molidos (por ello esta caracterización fue la última realizada).



3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Análisis estructural de los composites LAS/SiC

Los espectros Raman (no mostrados aquí) para los distintos composites presentaron los picos del SiC entre 700 y 1100 cm⁻¹ así como picos de carbono tipo grafito entre 1300 y 1600 cm⁻¹, sin embargo no se apreciaron los picos del vitrocerámico LAS lo que puede ser debido a la baja intensidad de emisión Raman de este tipo de material solapada a su vez por la alta intensidad del carbono tipo grafito. En concreto aparecen dos picos a 790 y 970 cm⁻¹ que se pueden asignar al politipo 3C del β -SiC, así como otro a 760 cm⁻¹ que puede ser debido al α -SiC. Atendiendo a la anchura media de los picos (próxima a 15 cm-1) se puede estimar que el tamaño medio de los cristales de SiC es de unos 10 nm (Karlin et al.) [3]. Por otro lado, en la zona 1300-1600 cm⁻¹ aparecen las bandas D y G debidas a partículas de C tipo grafito el cual se ha debido de formar durante la preparación (sinterización) de los composites en el horno eléctrico (Tunistra et al.) [4]. La relación entre las intensidades de las bandas D y G, es decir ID/IG ha permitido calcular el tamaño de los dominios de grafito estando comprendido entre 4 y 6 nm (Knight et al.) [5].

Por lo que respecta a la difracción de rayos X los difractogramas (no mostrados aquí) presentaron picos de difracción de cristales de espodumena (Si_2O_6AlLi) y de SiC, no apareciendo picos de grafito, lo que indica que este está en muy pequeña concentración o bien se ha formado sobre todo en la superficie de las muestras, de ahí que se haya observado fundamentalmente mediante espectroscopía Raman. Los picos DRX del SiC corresponden al politipo 3C-SiC de tamaño de cristal alrededor de 50 nm, es decir 5 veces mayor al calculado mediante Raman.

Finalmente, en la Figura 1 se muestran los espectros de reflexión IR para los cuatro composites. En ellos aparece una banda a 830 cm-1 la cual es una combinación de la del SiC (840 cm-1) con la del SiOAlLi (810 cm-1). A medida que aumenta el contenido en LAS aparecen nuevas bandas entre 1200 y 600 cm-1 debidas a enlaces Si-O, Al-O así como a cristales de espodumena.



Fig. 1. Espectros ATR de los composites SiC-LAS desarrollados



3.2 Propiedades ópticas (reflectancia y emitancia)

La reflectancia de los composites LAS/SiC se ha medido a temperatura ambiente. En la Figura 2 se muestran las curvas obtenidas en la región UV-vis-NIR para estos composites junto con otros materiales (Al₂O₃, SiC, cordierita) empleados en CSP. La Figura 2b muestra solamente la reflectancia de los composites LAS/SiC.



Fig. 2 Reflectancia de materiales (a) Blanco, composites y cerámicas. (b) LAS/SiC

Como puede comprobarse la reflectancia de los composites LAS/SiC es inferior no solo a la de las cerámicas tradicionales como alúmina o cordierita (posiblemente por el color blanquecino de estas últimas) sino también es inferior al propio SiC. Este resultado es muy importante ya que para que los CSP transformen mayor cantidad de luz visible en calor las pérdidas por reflexión tienen que ser lo más pequeñas posibles. Así pues, los composites LAS/SiC aportan, en principio, una mejora respecto al SiC utilizado actualmente al perder menos radiación visible por reflexión. La reflectividad total integrada, R_{TI} (Zhou et al.) [6], se ha calculado respecto a la radiación solar (E_{SOL}) de acuerdo a la ecuación (1). Los resultados obtenidos se recogen en la Tabla 1.

$$R_{TI} = E_R(\lambda_R) / E_{SOL}(\lambda) \qquad \text{para } \lambda = 240 - 2600 \text{ nm}$$
(1)

Tabla 1. Propiedad	les ópticas de c	mposites y m	ateriales cerá	ámicos para CSP
--------------------	------------------	--------------	----------------	-----------------

	SiC	Al_2O_3	Cerámica	50LAS	55LAS	60LAS	65LAS
R _{TI}	20.9	73.9	70.6	9.6	8.2	7.7	7.9
ε _s (mV)	3.1	5.9	-	3.9	3.9	3.8	3.5

Los resultados de la Tabla 1 están de acuerdo con lo que se había observado en las curvas de reflectancia de la Figura 2. Así las cerámicas de color claro o blanco son muy reflectantes por lo que gran parte de la radiación solar visible e IR se pierde por reflexión. El SiC es bastante bueno, ya que posee un valor de 20.9, pero los composites LAS/SiC son mucho mejores que el SiC pues la reflexión es inferior a la mitad de la del



SiC. Esto indica que las pérdidas de radiación solar pueden disminuirse en gran medida y por ello la generación de calor aumentará al utilizar los composites LAS/SiC en CSP en lugar del SiC normalmente utilizado. Además, se observa que al aumentar el contenido en la matriz LAS disminuye R_{TI} , pasando de 9.6 a 7.8 cuando los contenidos de LAS son del 50 al 60%, siendo ésta valor el máximo de disminución puesto que al aumentar al 65% el contenido en LAS el valor de R_{TI} no cambia.

Por otro lado, en la Figura 3 se muestran las curvas de emitancia de los distintos materiales analizados en función de la temperatura a la que son calentados. Curvas con tendencias similares se han obtenido para otros materiales cerámicos (Wang et al.) [7]. En la Figura de la derecha se ha realizado una ampliación entre 500 y 600 °C para observar mejor las diferencias entre ellos. El material que menor emitancia posee entre 300 y 550 °C es la Al₂O₃ seguido del SiC, mientras que los composites LAS/SiC tienen valores de emitancia algo superiores al SiC. Sin embargo, se observa que a pesar de que la Al2O3 posee menor emitancia, la curva es una parábola la cual si se extrapola hasta los 1000 °C daría una emitancia bastante mayor que la de los otros materiales, es decir que a elevadas temperaturas, a las que deberían trabajar los CSP, la Al₂O₃ no sería adecuada.



Fig. 3. Emitancia entre 200 y 600 °C de materiales y composites

A partir de las curvas de emitancia entre 500 y 600 °C se ha calculado la pendiente de las mismas (ϵ_s) y los valores se recogen en la Tabla 1. A partir de dichos valores se puede comprobar cómo la Al₂O₃ posee un mayor valor de la pendiente (5.9) frente al SiC que posee el menor valor (3.1), por lo que las pérdidas por emisión de los materiales cerámicos de Al₂O₃ serían prácticamente el doble de las que daría el SiC. En este sentido es mejor el SiC que la Al₂O₃ para su uso en CSP. A su vez, los composites LAS/SiC poseen valores de emitancia algo superiores al SiC pero muy inferiores a la Al₂O₃, por lo que podrían ser muy bien utilizados en CSP. Además, el valor de la emitancia tiende a disminuir al aumentar la concentración de la matriz LAS a pesar de que el contenido en SiC disminuye.



4. CONCLUSIONES

En este trabajo se han preparado composites a base de una matriz vitrocerámica de $Li_2O-Al_2O_3-SiO_2$ (LAS) reforzada con partículas de SiC. Se ha estudiado la estructura pudiéndose comprobar cómo se forma algo de C en la superficie de los composites una vez que éstos han sido sinterizados a elevada temperatura. La microestructura de estos composites es una matriz de espodumena reforzada con cristales de β -SiC fundamentalmente. Se han medido las propiedades ópticas de estos composites y se han comparado con otros materiales como SiC y Al_2O_3 que son utilizados en colectores solares CSP. Los resultados han mostrado que la reflectancia de los composites es mucho mejor que la de la Al_2O_3 y bastante mejor que la del SiC, lo que proporcionaría bajas pérdidas por reflexión si estos composites se utilizaran en colectores CSP. A su vez la emitancia hasta 600 °C es menor que la de la Al_2O_3 y bastante parecida a la del SiC (material actualmente utilizado en CSP), lo que indica que los composites LAS/SiC son buenos candidatos para su uso en colectores solares que trabajen a elevadas temperaturas con el beneficio de poseer además bajos coeficientes de expansión térmica, lo que les hace ser muy eficientes en cambios bruscos de radiación lumínica.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido realizado gracias a al Proyecto "Investigación en Materiales y Diseños Innovadores para Receptores Avanzados Solares (MIRASOL). Ref: ENE2012-39385-C03-01" financiado por el Ministerio de Economía y Competitividad (España).

A. Tamayo también agradece al CSIC por el contrato JAE-Doc del Programa de la "Junta para la Ampliación de Estudios" confinanciado por el FSE.

REFERENCIAS

- CANNILLO, V., CARLIER, E., MANFREDINI, T., MONTORSI, M., SILIGARDI, C. (2006). *Composites: Part A 37 pp. 23–30*
- GUO, X., YANG, H., HAN, C., SONG, F. (2006). Thermochim. Acta 444, pp. 201-205
- 3. KARLIN, S. Y COLOMBAN, PH. (1997). J. Raman Spectrosc., 28, pp. 219-228.
- 4. TUNISTRA, F Y. KOENIG J.L. (1970). J. Chem. Phys., 53 (3), pp. 1126-1130.
- 5. KNIGHT, D.S. Y WHITE, W.B. (1989). J. Mater. Res., 4 (2), pp. 385-393.
- ZHOU, Y., HUANG, A., LI, Y., JI, S., GAO, Y., JIN, P. 2013. Nanoscale, 5, pp. 9208-9213.
- 7. WANG, Y., WANG, K., ZHANG, L., AN, L. 2011. J. Am. Ceram. Soc., 94, pp. 3359-3363.





Materiales compuestos de matriz metálica





Comportamiento a desgaste de materiales compuestos de matriz de magnesio reforzados con partículas de SiC

S. García-Rodríguez, A. J. López, B. Torres y J. Rams

Departamento de Matemática Aplicada, Ciencia e Ingeniería de Materiales y Tecnología Electrónica, Universidad Rey Juan Carlos, España. sonia.garcia@urjc.es

RESUMEN

Se ha estudiado el comportamiento a desgaste de materiales compuestos de matriz de magnesio reforzados con dos porcentajes distintos de partículas de carburo de silicio (5 y 10 % en peso). La matriz del material es una aleación magnesio-aluminio, denominada comercialmente como AZ91 por su contenido del 9 % en peso de Aluminio y el 1 % en peso de Zinc. Los tres materiales han sido fabricados mediante ruta semisólida haciendo que en lugar de la típica microestructura dendrítica, la matriz de magnesio posea una microestructura globular con el compuesto intermetálico Mg₁₇Al₁₂ situada en los límites de glóbulo, lugar donde también se localizan las partículas de refuerzo. Esta ruta de fabricación está en pleno desarrollo y actualmente las mayores limitaciones que posee son la fabricación de material libre de porosidad y la obtención de una dispersión homogénea del refuerzo a lo largo de la matriz. Los ensavos de desgaste por deslizamiento en seco se han llevado a cabo utilizando una configuración pin-on-disc, siendo el pin el material compuesto y el contracuerpo un disco de acero. Empleando microscopía electrónica de barrido (SEM), así como la técnica de energía dispersiva de rayos-X (EDX) acoplada al SEM, se han podido estudiar tanto las superficies de desgaste en los pines como el material desgastado tras cada ensayo (debris). Todo esto junto con la variación de los parámetros de ensayo (velocidades de deslizamiento entre 0.1-1 ms⁻¹ e intervalo de carga aplicada entre 10 y 250 N) permite obtener un mapa de mecanismos de desgaste en función de las condiciones de ensavo empleadas.

PALABRAS CLAVE: Magnesio, carburo de silicio, desgaste, semi-sólido, propiedades.

1. INTRODUCCIÓN

Debido a su baja densidad y a su gran resistencia específica, el uso de las aleaciones de magnesio en sectores como automoción o aeronáutica ha despertado un gran interés. Sin embargo, la falta de mejora de alguna de sus propiedades, como son la resistencia a la corrosión y al desgaste, hace que sus aplicaciones se encuentren limitadas, *Mordike et al* [1]. Estas aleaciones se presentan como una buena opción a la hora de incorporarlos como parte de un motor o freno de un automóvil, por tanto, el desgaste por deslizamiento es una de las propiedades más importantes. La aleación de magnesio más



empleada a nivel industrial es la denominada AZ91, por lo que su comportamiento a desgaste es uno de los más estudiados. El primer estudio lo realizó *Chen et al* [2]. En dicho estudio se divide el comportamiento a desgaste de esta aleación en dos regímenes: leve (correspondiente a desgaste oxidativo y delaminación) y severo (deformación plástica y fusión superficial). El estudio de la temperatura alcanzada por cada material en cada uno de los ensayos establece que existe una temperatura de equilibrio entre las dos superficies de contacto, la cual determina la transición entre cada uno de los regímenes. En un estudio posterior realizado por *Wang et al* [3], se comprobó que independientemente de la temperatura de ensayo, a bajas cargas los mecanismos de desgaste se correspondían con los del régimen suave. Esto es debido a la formación de una capa gruesa compuesta por Mg y MgAl₂O₄, conocida como *MML, por sus siglas en inglés: Mechanical Mixing Layer*.

Además de la AZ91, otras aleaciones como la ZE41A y la AM60B han sido caracterizadas frente a desgaste por *A.J. López y colaboradores* [4] *y C.Taltavull y colaboradores* [5], respectivamente.

Muchos son los estudios que se centran en conseguir una mejora en el comportamiento a desgaste de las aleaciones de magnesio. Algunas de las estrategias más utilizadas son los tratamientos superficiales y los recubrimientos. En el caso de la aleación ZE41, *Rodrigo et al* [6] mejoraron el comportamiento a desgaste mediante recubrimientos de Al-SiC fabricados mediante técnicas de proyección por Flame-Spray.

En este estudio el comportamiento a desgaste de la aleación AZ91 reforzada con partículas de SiC será comparado con el obtenido para la misma aleación sin refuerzo, teniendo en cuenta también cómo el porcentaje de refuerzo influye en el mismo.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

El material compuesto de matriz de magnesio reforzado con dos porcentajes de SiC, 5 y 10 %, ha sido suministrado por la Fundación para la Investigación y Desarrollo en Transporte y Energía (CIDAUT). La matriz de la aleación de magnesio conocida comercialmente como AZ91, tiene una composición nominal en peso de: 9% Al, 0.67 % Zn y 0,23 % Mn y el resto Mg.

Los ensayos de desgaste se han llevado a cabo utilizando un tribómetro Wazau siguiendo la configuración *pin-on-disc*, que consiste en la rotación del contracuerpo (disco de acero) sobre la superficie del pin (material compuesto) en seco. Las dimensiones de los pines empleados son $17 \times 5.5 \times 3.5$ mm (alto x largo x ancho). Antes de cada ensayo, tanto los pines como los contracuerpos se desbastaron utilizando papel abrasivo de SiC grado 1200 y lavados con acetona.

Las condiciones de ensayo se han establecido variando tanto la carga aplicada (10, 20, 40, 80, 150 y 250 N) como la velocidad de giro del contracuerpo (0.1, 0.3, 0.5 y 1m/s, permitiendo estudiar la influencia de estos parámetros en el mecanismo de desgaste del material. Como límite del ensayo se ha establecido un desgaste de 400 μ m.

Las muestras fueron pesadas antes y después de cada ensayo para así poder obtener la



pérdida de masa durante el mismo. Además, la masa perdida y la densidad de la aleación permiten obtener el volumen perdido durante el test. El cálculo del parámetro k (tasa de desgaste específica) permite, además de normalizar los valores de pérdida de volumen con respecto a las variables de desgaste empleadas, determinar los cambios en el mecanismo de desgaste, de manera que, en el caso de que no haya cambios, el valor de k permanecerá constante independientemente de la velocidad de deslizamiento y carga aplicada. k se calcula por la ley Archard's:

$$\frac{V}{L} = K\frac{W}{H} = kW$$

Siendo V el volumen de desgaste, L el deslizamiento, W la carga aplicada, H la dureza del material, K es la constante de Archard y k la tasa de desgaste específica.

Tanto la microestructura del material compuesto como la superficie de desgaste de los pines han sido caracterizadas mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y energía dispersiva de rayos-X (EDX).

Utilizando perfilometría óptica (SJ-210 Mitutoyo) se ha medido la rugosidad superficial de cada muestra, encontrándose una rugosidad media del contracuerpo y del pin de $9.47 \pm 1.30 \,\mu\text{m}$ y $13.67 \pm 0.89 \,\mu\text{m}$, respectivamente.

3. RESULTADOS

3.1 Microestructura del sustrato



Fig. 1. Micrografías SEM en electrones secundarios de la aleación de magnesio AZ91 reforzada con partículas de a) b) 5% SiC y c) 10% SiC.



En la figura 1 se muestra la microestructura de la aleación de magnesio AZ91 reforzada con partículas de SiC. Debido a que el material se ha obtenido por ruta semi-sólida, la microestructura que presenta es globular pudiéndose diferenciar claramente dos fases: una fase primaria α -Mg y la fase β (Mg₁₇Al₁₂) situada en los límites de glóbulo (indicadas en la fig. 1b). Es en esta fase β donde se encuentran las partículas, presentando un tamaño medio de 25,12 ± 6.77 µm. Imágenes a mayores aumentos nos permiten observar que la distribución de partículas de refuerzo (geometría poliédrica) en la aleación no es homogénea, encontrándonos incluso con zonas con aglomeraciones de partículas (fig. 1a). Esto provoca que, durante los tratamientos de preparación superficial (corte, desbaste, pulido...), se produzca desprendimiento de las mismas quedando, como consecuencia, zonas con defectos de elevado tamaño (fig. 1c).

3.2 Ensayos de desgaste

La pérdida de masa entre la distancia recorrida en función de la velocidad para las distintas cargas aplicadas se muestra en la fig. 2a para la aleación de magnesio reforzada con un 5% de SiC y en la fig. 2c con un refuerzo del 10%. Para velocidades inferiores a 0,5 m/s, la tasa de pérdida de masa disminuye a medida que la velocidad aumenta A mayores velocidades, existen dos comportamientos: (i) a bajas cargas (10, 20, 40 y 80 N) la tasa de pérdida de masa se estabiliza para los dos materiales, sin embargo (ii) a cargas superiores (150 y 250N) para el material con 5% de refuerzo la tasa de pérdida de masa, el aumenta, tendencia que no sigue el material con un 10% de refuerzo. Además, el aumento de la carga aplicada implica el aumento de la tasa de pérdida de masa.



Fig. 2. Pérdida de masa/ distancia según la velocidad de deslizamiento de la AZ91 con a) 5% de SiC y c) 10% de SiC. Tasa de desgaste específica frente a carga aplicada para la aleación AZ91 reforzada con b) 5% de SiC y d) 10% de SiC.



Los valores de pérdida de masa obtenidos en ambos casos son muy similares (en torno a $6 \cdot 10^{-5}$ g/m). El aumento del porcentaje de refuerzo en el material, debería de llevar consigo una mejora en el comportamiento a desgaste. Sin embargo, esto no se ha conseguido debido a que en el proceso de fabricación no se ha conseguido una distribución de partículas homogénea, encontrando zonas con aglomeraciones y poros (apartado de microestructura).

Como se puede observar en las figs. 2b y 2d, la tasa de desgaste específica decrece con el aumento de la carga y con el aumento de la velocidad en ambos materiales ensayados. El no tener un valor de k constante, nos lleva a suponer que existen cambios en el mecanismo de desgaste debido a la variación de las condiciones.

3.3 Mecanismos de desgaste



Fig. 3. Superficies de desgaste pines ensayados de la aleación de magnesio AZ91 reforzada con un 5% de partículas de SiC: a) a 0.1 m/s y 10 N, b) c) a 1m/s y 250N, d) partícula de óxido, e) material compuesto, f) acero del contracuerpo.

El análisis de la superficie de desgaste de los pines y del *debris* confirma la presencia de diferentes mecanismos de desgaste asociados al cambio de las condiciones de ensayo. A



modo ilustrativo se muestran las micrografías obtenidas para las superficies de desgaste de los pines del material con un 5% de refuerzo, ya que para las mismas condiciones los mecanismos de desgaste en la aleación con un 5% y un 10% coinciden.

Como ejemplo de las diferencias encontradas, se muestra en la fig. 3a la superficie de desgaste obtenida en el pin ensayado en las condiciones mas suaves (0.1 m/s y 10 N) donde abrasión y oxidación son los mecanismos predominantes (fig. 3d partícula de óxido recogido). En la fig. 3b (condiciones de ensayo 1m/s y 250 N) el mecanismo predominante es la deformación plástica severa y, además, a mayores aumentos (fig. 3c) se aprecian agritamientos en dirección perpendicular a la dirección de deslizamiento característicos de desgaste por delaminación. En el *debris* recogido, además de arrancamientos de material compuesto (fig. 4e) nos encontramos con desprendimientos del acero del contracuerpo (fig. 3f).

4. CONCLUSIONES

El análisis de la influencia de los parámetros de ensayo, de la superficie de desgaste de cada pin y del *debris* nos permite identificar el mecanismo predominante en cada caso, lo que a su vez nos lleva a poder desarrollar un mapa de mecanismos de desgaste para cada uno de los materiales, determinando las transiciones entre cada régimen. La cantidad de refuerzo en la aleación no es un parámetro determinante en su comportamiento frente al desgaste debido, principalmente, a que en el proceso de fabricación no se ha logrado una distribución de partículas homogénea en el material.

AGRADECIMIENTOS

Los autores quieren agradecer la financiación del Ministerio de Economía y Competitividad (Proyecto MAT2012-38407-C03-01 y beca FPI) y de la CAM (MULTIMAT-CHALLENGE S2013/MIT-2862).

REFERENCIAS

- 1. B.L. MORDIKE, T. EBERT. Magnesium Properties applications potential. *Materials Science and Engineering A302*, pp. 37-45, 2001.
- H. CHEN, A.T. ALPAS. Sliding wear map for the magnesium alloy Mg-9Al-0.9 Zn (AZ91). Wear 246, pp. 106-116, 2000.
- S. Q. WANG, Z. R. YANG, Y. T. ZHAO, M. X. WEI. Sliding Wear Characteristics of AZ91D Alloy at Ambient Temperatures of 25–200 °C. *Tribol Lett*, pp. 38:39-45, 2010.
- 4. A. J. LÓPEZ, P. RODRIGO, B. TORRES, J. RAMS. Dry sliding wear behaviour of ZE41A magnesium alloy. *Wear*, nº 271, pp. 2836-2844, 2011.
- 5. C. TALTAVULL, B. TORRES, A.J. LÓPEZ, J. RAMS. Dry sliding wear behaviour of AM60 magnesium alloy. *Wear*, nº 301, pp. 615-625, 2013
- P. RODRIGO, M. CAMPO, B. TORRES, M. D. ESCALERA, E. OTERO, J. RAMS. Microstructure and wear resistance of Al-SiC composites coatings on ZE41 magnesium alloy. *Applied Surface Science*, nº 255, pp. 9174-9181, 2009.



Recubrimiento Anticorrosión por Oxidación Electrolítica con Plasma en Materiales Compuestos AZ91/SiCp

<u>B. Mingo</u>¹, R. Arrabal¹, A. Pardo¹, E. Matykina¹, M. C. Merino¹, M. Mohedano², A. Rivas³

- 1. Departamento de Ciencia de Materiales e Ingeniería Metalúrgica, Facultad de Químicas, Universidad Complutense, 28040 Madrid, España
- 2. Helmholtz Zentrum Geesthacht, Magnesium Innovation Centre, Institute of Materials Research, Max-Planck-Str. 1, D-21502 Geesthacht, Alemania.
- Departamento de Aleaciones Ligeras, Fundación CIDAUT, Parque Tecnológico de Boecillo, 47151 Boecillo, Valladolid, España. beatrizmingo@ucm.es

RESUMEN

En el presente trabajo se realiza un estudio microestructural y del comportamiento a la corrosión de materiales compuestos de matriz de magnesio AZ91 reforzados con partículas de carburo de silicio (SiC_p). Los materiales AZ91/SiC_p con distintas proporciones de refuerzo (2, 5 y 10 % vol.) fueron fabricados por vía semisólida, técnica que presenta una serie de ventajas para la industria del automóvil tales como: obtención de microestructuras globulares homogéneas, menores temperaturas de trabajo, flujo laminar, menor aglomeración de partículas y menor porosidad. Así mismo, se evalúa la capacidad protectora de recubrimientos obtenidos por oxidación electrolítica con plasma (OEP) mediante ensayos de corrosión. Los resultados obtenidos muestran que un 2 % vol. de SiC_p aumenta ligeramente la velocidad de corrosión de la aleación AZ91 mientras que contenidos en refuerzo del 5 y 10 % vol. aumentan en prácticamente un orden magnitud la velocidad de corrosión. Los mismos materiales con recubrimientos OEP presentan un mejor comportamiento frente a la corrosión.

PALABRAS CLAVE: Magnesio, SiCp, Corrosión, OEP

1. INTRODUCCIÓN

La industria automovilística lidera el desarrollo de nuevas tecnologías de procesado, tales como el moldeo en estado semisólido (SSM) de aleaciones ligeras. El procesado SSM destaca por generar materiales con microestructuras más homogéneas y con baja porosidad y por tanto con mejores propiedades mecánicas [1]. Esto es posible debido a la utilización de mezclas tixotrópicas que permiten el llenado de moldes con geometría compleja bajo un flujo laminar, evitando el atrapamiento de burbujas de aire.

La creciente necesidad de disminuir el peso de los componentes en la industria del transporte ha impulsado el desarrollo de nuevos materiales base magnesio ya que presentan una baja densidad, buena capacidad amortiguadora, elevada resistencia



específica, buena maquinabilidad y elevada conductividad térmica [2]. Sin embargo, el empleo de aleaciones de magnesio está restringido a aplicaciones donde no se requiera una elevada resistencia mecánica tanto a temperatura ambiente como a altas temperaturas, ya que no son capaces de satisfacer ciertos requerimientos mecánicos demandados por la industria automovilística. Por esta razón el interés en el desarrollo de materiales compuestos base magnesio está creciendo con objeto de ampliar el campo de aplicación de estos materiales. El objetivo de este trabajo es mejorar las prestaciones de las aleaciones de Mg mediante la adición de partículas de SiC_p (2-10 % vol.). El estudio incluye ensayos de corrosión y la evaluación de la capacidad protectora de recubrimientos obtenidos por Oxidación Electrolítica por Plasma (OEP).

2. PARTE EXPERIMENTAL

Los materiales compuestos AZ91RC/SiC_p se obtuvieron mediante Compocasting trabajando en todo momento con mezclas en estado semisólido. La caracterización de los materiales se realizó mediante microscopía electrónica de barrido (MEB), difracción de rayos X (DRX) y microscopía de fuerza atómica (AFM). Para la realización de los recubrimientos se empleó una fuente de alimentación de corriente alterna de 2 kW de potencia (EAC-S2000, ET Systems Electronic) acoplada a una tarjeta de control y adquisición de datos (Keithley KUSB-3116). Los recubrimientos se llevaron a cabo durante 400 s, empleando una señal cuadrada con tensión constante (+390/-90) V y un límite de corriente de 250 mA cm⁻² (valor eficaz). La composición del electrolito utilizado fue: Na₃PO₄·12H₂O (10 g/L), KOH (1 g/L), NaF (8 g/L) y CeO₂ (10 g/L). Tras la obtención de los recubrimientos, las muestras se lavaron con agua desionizada y se secaron con aire caliente. Los recubrimientos obtenidos se caracterizaron mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) y difracción de rayos X (DRX). Se realizaron ensayos gravimétricos por triplicado durante 8 días en NaCl 3.5 % en masa según lo establecido en la norma ASTM G31-72(2004) [3]. Adicionalmente se realizaron ensayos de polarización potenciodinámica (-100 a 300 mV vs E_{corr}) y espectroscopía de impedancia electroquímica (30 kHz a 10 mHz, amplitud 10 mV) utilizando un potenciostato PGSTAT 30 (Metrohm Autolab) conectado a una celda provista con un electrodo de referencia de plata/cloruro de plata (Ag/AgCl, 3M KCl), un contraelectrodo de grafito y el electrodo de trabajo (1 cm²).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Caracterización de los materiales AZ91RC(0-10%)SiCp

La Figura 1a muestra la micrografía MEB de la aleación AZ91RC caracterizada por una microestructura globular de fase α y un eutéctico parcialmente divorciado α -Mg_{eut}/ β -Mg₁₂Al₁₇ situado en los espacios interglobulares formando un entramado homogéneo y continuo alrededor de cada uno de los glóbulos de fase α -Mg. Se observan inclusiones del tipo Al-Mn inmersas tanto en la matriz de Mg como en la región interglobular con un tamaño medio de partícula de 150 μ m². Los materiales AZ91RC(2-10%)SiC_p, (Figura 1b) presentan una microestructura semejante a la AZ91RC pero con incorporación de partículas de SiC formando clusters o aglomeraciones en mayor proporción a medida que aumenta el porcentaje de refuerzo. Estas partículas tienen un tamaño entre 150-500 μ m². Se observan inclusiones Al-Mn (Al₈Mn₅) semejantes a las encontradas en la aleación de partida, sin embargo, en las aleaciones reforzadas estas se



encuentran ligeramente aglomeradas (Figura 1b). Esto puede deberse al proceso de fabricación. En el caso de las aleaciones $AZ91RCSiC_p$ la mezcla se calentó a una temperatura ligeramente inferior a la utilizada en AZ91RC lo da lugar a una mezcla de mayor viscosidad que dificulta la dispersión de las partículas Al-Mn.







Fig. 2 Mapas de potencial y perfiles superficiales de (a-b) AZ91RC y (c-d) AZ91RC5%SiC_p

Con el fin de conocer la naturaleza electroquímica de cada una de las fases presentes en las aleaciones de trabajo, se analizó mediante microscopía de fuerza atómica las diferencias de potencial superficial entre los microconstituyentes a escala micrométrica. Esta técnica es especialmente útil en estudios de corrosión ya que proporciona información de la nobleza de fases secundarias permitiendo predecir su comportamiento catódico o anódico. Los mapas de potencial con sus respectivos perfiles se muestran en la Figura 2. Los valores de diferencia de potencial de las distintas fases presentes en los materiales se recogen en la Tabla 1.



Tabla 1 Diferencias de potencial superficial (mV) con respecto a la matriz α -Mg de las fases presentes en los materiales de estudio.

β -Mg ₁₇ Al ₁₂	Al-Mn	SiC _p
310-360	160-300	400-500

3.2 Caracterización de los recubrimientos OEP.

Los recubrimientos OEP realizados durante 400 s de tratamiento ($\sim 55 \mu m$ de espesor) presentan una morfología craterizada con una elevada rugosidad superficial. La Figura 3a muestra la sección transversal del recubrimiento obtenido en la aleación AZ91RC en la que se observan dos zonas bien diferenciadas: una capa interna más densa y una externa más porosa en la que se incorporan partículas procedentes del electrolito (CeO₂) (Figura 3a). En el caso de las aleaciones reforzadas, el recubrimiento presenta ciertas heterogeneidades localizadas en las zonas ricas en SiC_p. En dichas zonas, el recubrimiento presenta una naturaleza diferente a las zonas libres en SiC_p lo que aumenta considerablemente la rugosidad del recubrimiento. En estas zonas, el recubrimiento presenta un mayor espesor, menor porosidad y una menor dureza debido a la presencia de una mayor cantidad de microgrietas (Figura 3b). A estas diferencias en la morfología y propiedades hay que sumarle diferencias composicionales. Al ser más compacto, la incorporación de partículas procedentes del electrolito se ve drásticamente Estas características se ven más acentuadas a medida que aumenta el limitado. porcentaje de refuerzo como se puede observar en la menor intensidad de los picos de difracción (no incluido en este trabajo) correspondientes a CeO_2 y en el menor contraste observado en las micrografías de electrones retrodispersados.



Fig. 3 Micrografía MEB de las secciones transversales de los recubrimientos OEP las aleaciones (a) AZ91RC y (b) AZ91RC10%SiC_p

Como se observa en la Figura 3b el recubrimiento va creciendo rodeando a las partículas de SiC_p hasta que estas acaban incorporándose al mismo (Figura 3b).Esta diferencia en las zonas ricas en SiC_p puede deberse a la formación de un régimen de microdescargas diferente al observado en la matriz α -Mg [5].


3.3 Ensayos de corrosión3.3.1 Ensayos de Inmersión: Gravimétricos y evolución de H₂

Las velocidades de corrosión calculadas se encuentran recogidas en la Tabla 2 en la que se aprecia un claro efecto negativo de la incorporación de partículas de refuerzo, siendo este más marcado a medida que aumenta su proporción. La elevada resistencia a la corrosión de la aleación AZ91RC se debe principalmente a la presencia de una red continua y homogénea de fase β alrededor de la fase α que actúa como una barrera física contra el progreso de la corrosión (Figura 4a). Cada glóbulo de fase α se encuentra totalmente aislado unos de otros por lo que el ataque por corrosión quedará inhibido al alcanzar la fase β . El efecto negativo de la incorporación de SiC_p se encuentra asociado a dos factores. Por un lado las partículas provocan la ruptura en la continuidad de la red de fase β lo que disminuye su efecto barrera (Figura 4b). Por otro lado, se forman nuevos micro-pares galvánicos en la intercara α -Mg/SiC_p más intensos que los presentes en la aleación AZ91RC como se puede deducir de los valores de diferencia de potencial obtenidos por AFM (Tabla 1).

Material	Gravimétricos	Evolución de H ₂					
AZ91RC	$0,07 \pm 0,01$	$0.07 \pm 0,01$					
AZ91RC2%SiC _p	$1,9\pm 0,6$	2.0 ± 0.9					
AZ91RC5%SiC _p	11.0 ± 1.9	9.1± 0,5					
AZ91RC10%SiC _p	$12,2\pm 1,5$	9.5 ± 0.7					

Tabla 2 Velocidades de corrosión V_{corr} (mg cm⁻² d⁻¹) en NaCl 3.5 % en masa



Fig. 4 Micrografía SEM de la sección transversal de las aleaciones (a) AZ91RC y (b) AZ91RC5%SiCp tras 8 días de inmersión en solución acuosa NaCl 3.5 % en peso.

3.3.2 Curvas de polarización cíclicas

La Figura 5a se observa claramente un efecto negativo de la incorporación de partículas de refuerzo en el comportamiento electroquímico de los materiales $AZ91RCSiC_p$. La adición de un 2 % SiC_p prácticamente no modifica el comportamiento a la corrosión de del material; sin embargo, a partir de un 5% SiC_p , el valor de *i* aumenta considerablemente (factor ~5). En el caso de las aleaciones con recubrimiento OEP se observa una tendencia semejante, en la que la incorporación de un 2% SiC_p no influye prácticamente en el comportamiento a la corrosión, mientras que la adición de mayores proporciones resulta en un aumento considerable de los valores de densidad de



corriente. El recubrimiento OEP muestra un mejor comportameinto a corrosión con valores inferiores de i_{corr} y una tendencia a la pasivación (Figura 5a).



Fig. 5 (a) Valores de i_{corr} en función del % de SiC_p y (b) curvas de polarización tras 1 h de inmersión en NaCl 3.5 % masa

4. CONCLUSIONES

Los materiales compuestos $AZ91SiC_p$ presentan una microestructura similar a la AZ91RC, pero con la incorporación de partículas de refuerzo en los espacios interglobulares. La mayor heterogeneidad de los materiales compuestos y los micropares galvánicos Mg/SiC_p dan lugar a un aumento significativo en la velocidad de corrosión, tal como se evidencia en los ensayos gravimétricos como electroquímicos. Los mismos materiales con recubrimientos OEP presentan un mejor comportamiento frente a la corrosión.

AGRADECIMIENTOS

Los autores están agradecidos a MICINN (MAT2012-38407-C03-02) y a la Comunidad de Madrid (MULTIMAT S2013/MIT-2862) por su financiación, al programa Ramón y Cajal (Dr. E. Matykina, RYC-2010-06749) y a la Alexander von Humboldt-Foundation (Dr. M. Mohedano).

REFERENCIAS

- 1. MORDIKE, B. L. and EBERT, T. (2001). Magnesium: Properties applications potential. *Materials Science and Engineering: A* **302**, 37-45.
- 2. YIM, C. D., SEOK, H., LEE, J. and SHIN, K. (Year). Semi-solid processing of magnesium alloys. Proceedings of the Materials Science Forum, 611-616.
- 3. (1986). Standard ASTM G31-72: Standard Practice for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals. In A. International (ed) Philadelphia (USA).
- JÖNSSON, M. (2007). Atmospheric Corrosion of Magnesium alloys. Influence of Microstructure and Environment. Stockholm, Sweden: Kungliga Tekniska Högskolan.
- ARRABAL, R., PARDO, A., MERINO, M. C., MOHEDANO, M., CASAJÚS, P., MATYKINA, E., SKELDON, P. and THOMPSON, G. E. (2010). Corrosion behaviour of a magnesium matrix composite with a silicate plasma electrolytic oxidation coating. *Corrosion Science* 52, 3738-3749.



Aplicación de las técnicas coloidales al procesamiento de cermets Acero/Ti(C,N) en agua

J.A. Escribano¹, E. Gordo², A.J. Sanchez-Herencia¹, B. Ferrari¹

- 1. Instituto de Cerámica y Vidrio, CSIC, España.
- 2. Departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales, Grupo de investigación GTP, Universidad Carlos III de Madrid, España.

jescribano@icv.csic.es

RESUMEN

Las técnicas de procesamiento coloidal han demostrado en numerosas ocasiones su efectividad para la obtención materiales compuestos con elevado grado de homogeneidad estructural y reproducibilidad a bajo coste. A pesar de sus grandes virtudes, estas técnicas de procesamiento han recibido escasa atención en el procesamiento de materiales metálicos, debido principalmente a la tendencia a la oxidación de los metales en agua y a su elevada densidad, lo que dificulta la preparación de suspensiones estables. Sin embargo, en trabajos anteriores se ha reportado la obtención de materiales compuestos con matrices basadas en Fe reforzados con Ti(C,N), que presentaban características superiores a las de materiales de similar composición obtenidos mediante pulvimetalurgia convencional. Estos cermet de acero/Ti(C,N) son materiales que presentan bajas densidades y excelentes propiedades mecánicas, lo que les hace idóneos para su utilización como herramientas de corte a altas temperaturas.

En este trabajo se aúnan las técnicas de preparación de suspensiones coloidales y el procesamiento pulvimetalurgico, mediante el diseño de gránulos por atomización. La atomización es una técnica ampliamente empleada en tecnología relacionada con el procesamiento de polvos, que permite la generación de gránulos a partir de polvos de menor tamaño, modificando las propiedades de prensado de los polvos precursores. El resultado es un nuevo polvo que fluye y puede ser empleado en las rutas de conformado pulvimetalúrgico habituales, como el prensado. Los métodos de granulado por vía húmeda, en conjunción con las técnicas coloidales de preparación de suspensiones, permiten obtener gránulos muy homogéneos con una elevada dispersión de fases. De esta forma es posible obtener compuestos de Acero/Ti(C,N) con elevado contenido en refuerzo cerámico y prestaciones mejoradas (densidad, dureza y desgaste) que no podrían obtenerse mediante el prensado directo de polvos.

PALABRAS CLAVE: Ti(C,N), acero, propiedades mecánicas, procesamiento, atomización.



1. INTRODUCCIÓN

Los cermets basados en Ti(C,N) son excelentes materiales empleados como herramientas de corte de alta velocidad gracias a su baja densidad, elevada resistencia química, al desgaste y dureza [1, 2]. Las propiedades de estos materiales están fuertemente relacionadas con sus microestructuras y por tanto con sus métodos de procesamiento. Uno de los métodos de procesamiento más empleados para este tipo de composiciones es la vía pulvimetalúrgica, la cual presenta serias limitaciones debido a la baja compresibilidad del Ti(C,N) y la baja mojabilidad del acero con el Ti(C,N)durante la sinterización, lo cual dificulta la obtención de materiales con microestructuras homogéneas y alto contenido de refuerzo cerámico [3]. En este sentido, se plantean técnicas de procesamiento alternativas, como el procesamiento atreves de suspensiones coloidales, para obtener materiales compuestos con alta dispersión de las fases y mejorar las condiciones de sinterización [4-7]. En procesamiento coloidal, es necesario estudiar la estabilidad y dispersión de los polvos en el medio de dispersión así como caracterizar el comportamiento reológico de las suspensiones. Sin embargo, este conjunto de técnicas por si solo presenta a su vez ciertas limitaciones como puede ser la baja densidad de los materiales en verde, una vez compactados. Por ello, las condiciones óptimas de procesamiento de este material sería obtener la dispersión de las fases que proporciona las técnicas coloidales y la densidad del material final del procesamiento pulvimetalúrgico.

Como se ha mencionado anteriormente, los cermet de acero reforzados con Ti(C,N) presentan baja mojabilidad entre las fases durante la sinteriación. En un trabajo reciente llevado a cabo por P. Alvaredo y colaboradores [8], se estudia el efecto de la adición de carbono en la microestructura de un material 50/50 430L/Ti(C,N) procesado por vía pulvimetalúrgica durante el sinterizado. En dicho trabajo se concluyó que la adición de carbono incrementa la dureza del material al mejorar el mojado del acero con el Ti(C,N), obteniéndose un máximo de dureza para la adición de 0,5% en peso de carbono (C). Por ello se consideró la inclusión de C en la formulación de las suspensiones mezcla 430L/Ti(C,N) para la generación de gránulos.

En este trabajo se estudia el procesamiento de materiales tipo cermet 430L/Ti(C,N), mediante el prensado de gránulos obtenidos por atomización de suspensiones coloidales en agua. Los materiales obtenidos con diferentes contenidos en refuerzo cerámico (50% y 70%) han sido caracterizados en función de su microestructura y densidad.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Los materiales estudiados en este trabajo fueron obtenidos a partir de la atomización de suspensiones coloidales con alto contenido de sólidos. Para la preparación de estas suspensiones se utilizaron polvos comerciales: acero 430L SM (Sandvick, Suecia) con un tamaño medio de 11 μ m, y densidad de 7,7 g/cm³; y Ti(C,N)) (H.C. Starck GmbH, Alemania) con un tamaño medio de 2,44 μ m y una densidad de 5,10 g/cm³. Las suspensiones se prepararon al 50% en volumen de sólidos tal y como se describe en trabajos anteriores [4]. Estas suspensiones se mezclaron en diferentes proporciones para obtener materiales con 50% y 70% de volumen cerámico (denominadas a partir de ahora 50TiCN y 70TiCN, respectivamente). Con el objetivo de optimizar las



propiedades mecánicas del material, además de estas suspensiones, se preparó una suspensión de 70TiCN con 0,5% en peso de C. Para ello se añadió sobre la suspensión del 50% en volumen de 70TiCN, una suspensión de 10 g/L de C en etanol, preparada como describen L. Dusoulier y colaboradores [9].

La atomización de las suspensiones se llevó acabo con un 2% en peso de alcohol de polivinilo (PVA) en el equipo Labplant SD-05 (Alemania) siguiendo las condiciones empleadas por R.G. Neves y colaboradores [5]. Los gránulos así obtenidos fueron procesados mediante prensado uniaxial y sinterizados a 1450°C durante una hora en vacío (10⁻⁵ atm).La microestructura de las piezas obtenidas se estudió por observación directa mediante microscopía electrónica de barrido (MEB). La dureza de las muestras se determinó mediante indentación Vickers (HV30), empleando 30kg de carga y realizando entre 7 y 10 indentaciones por muestra.

3. RESULTADOS

Las suspensiones descritas en el apartado anterior fueron atomizadas. En la Figura 1 se muestran las micrografías MEB de los gránulos obtenidos de composición 50TiCN (a), 70TiCN (b) y 70TiCN 0,5%C (c).



Fig. 1. Micrografía de los gránulos obtenidos mediante atomización de las composiciones a) 50TICN, b) 70TiCN y c) 70TiCN con 0,5% de C

Como se puede observar en la Figura 1, los gránulos obtenidos para todas las composiciones muestran una morfología aproximadamente esférica y una elevada



homogeneidad en cuanto a su composición. Por otro lado, los gránulos correspondientes a la suspensión de 70TiCN con 0,5% de C (Figura 1c) muestran una mayor porosidad que las otras dos composiciones, debido a la adición de EtOH junto al C, el cual posee un punto de ebullición menor que el agua, por lo que seca más rápido que el agua. Los tamaños de los gránulos se midieron gráficamente empleando varias micrografías, resultando que los gránulos de 50TiCN muestran tamaños entre 14 μ m y 60 μ m; mientras que los gránulos de 70TiCN son mayores, con tamaños de 45 μ m y 180 μ m; y en el caso de la composición 70TiCN con 0,5% de C, los tamaños de gránulo que presentan son menores, entre 12 y 35 μ m.

Las tres composiciones fueron procesadas mediante prensado uniaxial (70 MPa) y sinterizadas a 1450°C durante una hora en alto vacío (10^{-5} atm). En la Figura 2 se muestran las microestructuras de los cermets sinterizados.



Fig. 2. Micrografía de microestructuras sinterizadas de los materiales de composición a) 50TICN, b) 70TiCN y c) 70TiCN con 0,5% de C

Como se puede observar en las micrografías, las tres microestructuras muestran una clara dispersión de las fases, correspondiendo las áreas más claras a la matriz de acero y las más oscuras al Ti(C,N). Al comparar las tres micrografías se observa fácilmente el cambio del contenido de refuerzo cerámico del 50% en volumen (Figura 2a) al 70% (Figura 2 b y c). Tanto la pieza de 50TiCN como la de 70TiCN presentan áreas de 430L



aproximadamente esféricas que se corresponden al tamaño del polvo de partida (11 μ m), mientras que la microestructura correspondiente a la pieza de composición 70TiCN con 0,5% de C se observa que estas áreas han sido reducidas. Esta diferencia microestructural se debe a que durante la sinterización, el C añadido se disuelve en el acero, disminuye su punto de fusión y mejora la mojabilidad de las fases [8], lo que provoca que la matriz esté mejor distribuida entre los granos de Ti(C,N). Las piezas fueron caracterizadas en función de su densidad y dureza, cuyos resultados se resumen en la Tabla 2;**Error! No se encuentra el origen de la referencia.**

Muestra	Densidad (%)	Dureza (HV30)
50TiCN	99	920 ± 10
70TiCN	98	1030 ± 10
70TiCN 0,5%C	96	1100 ± 10

Tabla 1. Valores de densidad y dureza de las piezas sinterizadas

Del estudio de las densidades de las piezas se puede observar como el incremento en el contenido en Ti(C,N) disminuye la densidad del material como cabría esperar, ya que esta fase no se encuentra sinterizada en estas condiciones. En el caso de la pieza 50TiCN se ha alcanzado una densidad de 99% y una dureza de 919 HV30. Este valor de dureza supone un incremento del 40% con respecto al publicado por P. Alvaredo y colaboradores (535 HV30) [8], para una muestra con la misma composición procesado por prensado de polvos. Por otro lado la muestra 70TiCN presenta un valor de densidad del 98% y una dureza de 1032 HV30, lográndose obtener un material con alto contenido en refuerzo cerámico y alta densidad, a pesar de que la fase cerámica no se encuentra sinterizada en estas condiciones, y un aumento de la dureza del 7% con respecto a la pieza 50TiCN. Si estudiamos el efecto de la adición de carbono al sistema, la densidad de la pieza 70TiCN con 0,5% de carbono, la densidad de la pieza disminuye (96%), debido a la disminución del contenido en sólidos de la suspensión atomizada al adicionarse el carbono en suspensión (10g/L), sin embargo la dureza aumenta hasta 1106 HV30, lo que supone un incremento del 7% con respecto de la muestra 70TiCN.

4. CONCLUSIONES

En este trabajo se han obtenido gránulos homogéneos de 430L/Ti(C,N) con composiciones de 50TiCN, 70TiCN y 70TiCN con un 0,5%C, mediante la atomización de suspensiones estables formuladas a partir de técnicas coloidales. Los gránulos procesados mediante prensado y sinterizados presentaron valores de dureza de 920 HV30, 1030 HV30 y 1100 HV30 respectivamente.

La unión de las técnicas coloidales con el procesamiento pulvimetalúrgico ha permitido aumentar la dureza de la composición 50TiCN un 40% con respecto a composiciones iguales obtenidas por prensado de los polvos de partida, mejorando la dispersión de las fases en la microestructura. Además se ha logrado aumentar el contenido de refuerzo cerámico hasta un 70% en volumen al mejorarse las condiciones de compresibilidad de los polvos, el cual mediante el prensado convencional de polvos no es posible de obtener. El aumento en el contenido de Ti(C,N) supone un aumento de la dureza de las piezas de un 10%.



La incorporación del 0,5% de carbono a la estructura de la pieza 70TiCN provoca una mejora en las condiciones de sinterización, lo que repercute en una mayor dispersión de la matriz y un aumento de la dureza. Este valor de dureza se encuentra en el mimo rango que los materiales de WC/Co de composición similar [10].

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado por el CICYT a través de la concesión del proyecto MAT2012-38650-C02 y por el MULTIMAT-CHALLENGE Ref: P2013/MIT-2862.

REFERENCIAS

- 1. ORTNER, H.M., P. ETTMAYER, AND H. KOLASKA, *The history of the technological progress of hardmetals*. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2014. 44: p. 148-159.
- 2. PENG, Y., H. MIAO, AND Z. PENG, *Development of TiCN-based cermets: Mechanical properties and wear mechanism.* International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2013. 39: p. 78-89.
- 3. LI, J., et al., *Experiment and modeling of mechanical properties on iron matrix composites reinforced by different types of ceramic particles*. Materials Science and Engineering A, 2010. 527(29-30): p. 7545-7551.
- ESCRIBANO, J.A., et al., *FGM stainless steel-Ti(C,N) cermets through colloidal processing*. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials Special Issue: International Conference on the Science of Hard Materials 10, 2015. 49(0): p. 143-152.
- NEVES, R.G., et al., *Improvement of Ti processing through colloidal techniques* C3 - Key Engineering Materials J2 - Key Eng Mat. 520 ed. 1st International Conference on Powder Processing, Consolidation and Metallurgy of Titanium. 2012, Brisbane, QLD. 335-340.
- 6. NEVES, R.G., et al., *Colloidal approach for the design of Ti powders sinterable at low temperature*. Materials Letters J2 Mater Lett, 2013. 107: p. 75-78.
- 7. ESCRIBANO, J.A., FERRARI, B., ALVAREDO, P., GORDO, E., SÁNCHEZ-HERENCIA, A. J., *Colloidal processing of Fe-based metalceramic composites with high content of ceramic reinforcement.* Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, 2013. 52(6).
- 8. ALVAREDO, P., S.A. TSIPAS, AND E. GORDO, *Influence of carbon content on the sinterability of an FeCr matrix cermet reinforced with TiCN*. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2013. 36: p. 283-288.
- 9. DUSOULIER, L., et al., *YBa*₂*Cu*₃*O*_{7-x} dispersion in iodine acetone for electrophoretic deposition: Surface charging mechanism in a halogenated organic media. Journal of the European Ceramic Society, 2011. 31(6): p. 1075-1086.
- 10. HEGEMAN, J.B.J.W., J.T.M. DE HOSSON, AND G. DE WITH, Grinding of WC-Co hardmetals. Wear, 2001. 248(1-2): p. 187-196.



Fabricación y caracterización de una aleación de aluminio Al-Si7Mg0.3 reforzada con 0.5% en peso de nanodiamantes obtenidos por el proceso de síntesis por detonación

P. Egizabal¹, M. Merchán¹, M. García de Cortazar¹, I. Vicario¹, I. Crespo¹, V.A. Popov²

- 1. Departamento de Fundición y Siderurgia, Tecnalia Research & Innovation, San Sebastián, España
- Departamento de metalurgia de metales no-férreos. Universidad de Ciencia y Tecnología "MISiS". Moscú (Rusia)

Pedro.egizabal@tecnalia.com

RESUMEN

Se presentan los resultados obtenidos en el desarrollo de una nueva aleación de aluminio reforzada con nanodiamantes (ND) fabricados por el proceso de síntesis por detonación. El objetivo final del trabajo es el de optimizar la distribución de las nanopartículas y mejorar las propiedades mecánicas de la aleación. En una primera fase se trabajó en el proceso de aleación mecánica para conseguir un material compuesto por aluminio puro con hasta un 20% de NDs de tamaños inferiores a 20 nm que pudiera incorporarse posteriormente a aleaciones de aluminio o magnesio convencionales. Se verificó que la aleación mecánica consigue mejorar los aspectos de mojabilidad y dispersión de las nanopartículas en la aleación final. En una segunda fase se añadió el Al/ND a una aleación comercial Al-Si7Mg0.3 por medio del proceso de agitación mecánica a 680°C y una velocidad de giro del rotor de entre 350-400 rpm. La incorporación de 0,5% en peso de nanopartículas demostró ser viable aunque se detectó la presencia de pequeñas aglomeraciones que inciden negativamente en las propiedades mecánicas del material. La adición de las nanopartículas proporcionaba una ligera mejora de la resistencia a tracción del material y una mejor ductilidad en la aleación.

PALABRAS CLAVE: Aluminio, nano refuerzo, nanodiamante, propiedades mecánicas.



1. INTRODUCCIÓN

Las aleaciones de aluminio reforzadas con partículas son actualmente una familia de materiales establecida y existe una gran cantidad de referencias bibliográficas que confirman la mayor resistencia mecánica y a la abrasión de los mismos en relación a las aleaciones convencionales [1-3]. Sin embargo han exhibido tradicionalmente bajos valores en propiedades tales como tenacidad, ductilidad y resistencia a fatiga y su coste relativamente elevado ha influido negativamente en su utilización para aplicaciones industriales. En los últimos 15 años los esfuerzos en la investigación de metales reforzados ha estado centrado en minimizar esos inconvenientes. Una de las vías más analizadas es la de la aplicación de nanorrefuerzos y especialmente los basados en estructuras de carbono tales como el grafeno, nanofibras de carbono o partículas de nanodiamante [4-6].

En el presente trabajo se prepararon muestras de un material compuesto formado por la aleación Al-Si7Mg0.3 con un 0,5% en peso de nanopartículas de diamante. Los nanodiamantes han sido producidos por el proceso conocido como síntesis por detonación. Este es un proceso desarrollado en Rusia hace unos 50 años. Consiste en utilizar explosivos con un balance en oxígeno negativo (por ejemplo una mezcla de 60 % en peso de TNT ($C_6H_2(NO_2)_3CH_3$) y 40 % en peso de hexógeno ($C_3H_6N_6O_6$))que son detonados en una cámara metálica cerrada en una atmósfera de N₂, CO₂ y H₂O. Después de la detonación se recoge un polvo conteniendo nanodiamantes depositados en el fondo y paredes de la cámara [7-8].

Una mezcla de aluminio puro y nanodiamantes así obtenidos (80:20) se sometió al proceso de aleación mecánica para producir un compuesto que posteriormente se añadió a la aleación Al-Si7Mg0.3 en estado líquido por medio del proceso de agitación mecánica.

Una vez optimizado el proceso de mezcla de las partículas en la aleación se obtuvieron muestras que fueron caracterizadas desde el punto de vista microestructural y de resistencia mecánica.

2. PARTE EXPERIMENTAL

La producción de las muestras de Al-Si7Mg0.3 + 0.5 % en peso de nanodiamantes se llevó a cabo en dos etapas. Aleación mecánica pde polvos de Al y ND para conseguir un compuesto conteniendo 20% en peso de nanodiamantes y agitación mecánica para lograr el material final.

Aleación mecánica. Producción del compuesto Al/ND 20%

Se utilizaron nanodiamantes producidos por la empresa rusa Electrochimprobor Lesnoy. El aluminio utilizado corresponde a las normas rusas GOST 11069-2001 y TU 1791-99 y los nanodiamantes corresponden a la norma TY95-98&83-P1228TY. La mayor parte de las nanopartículas presentaba un tamaño de entre 4–6 nm aunque había un 10 % en



volumen con tamaños de entre 10-30 nm.

Los compuestos Al/ND 20% en peso se fabricaron por aleación mecánica en molinos planetarios Retsch PM400en atmósfera controlada de argón, sin el uso de surfactantes y vasijas selladas de acero con una capacidad de 500-ml. La molienda se llevó a cabo durante 3 horas con una relación de 7:1 entre las bolas de acero y el material a moler. La Figura 1 muestra una imagen de la muestra obtenida tras el proceso de aleación mecánica.



Figura 1 Polvo Al/ND 20% en peso producido por el instituto MISIS por aleación mecánica

Durante el tratamiento por aleación mecánica de la mezcla de polvo de aluminio y ND los grandes agregados iniciales de ND se rompen formándose aglomerados muy finos de nanodiamantes primarios esféricos. Debido a su gran dureza estos aglomerados de hasta 20–100 nm de tamaño quedan incrustados en la superficie de las partículas metálicas. Posteriormente estos aglomerados se rompen, se produce la fusión de gránulos y los nanodiamantes aparecen finalmente uniformemente distribuidos en la matriz metálica.

Agitación mecánica. Producción del material compuesto Al-Si7Mg0.3 + 0.5% ND

La segunda etapa consiste en la incorporación de los nanodiamantes en la aleación Al-Si7Mg0.3 mediante un proceso de agitación mecánica. El compuesto Al/ND con 20% en peso de nanodiamantes obtenido en la fase anterior se añade al vórtice creado por un agitador helicoidal de grafito en la aleación previamente fundida.

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.

La tabla 1 muestra los parámetros seleccionados para la incorporación de las partículas en la aleación después del proceso de optimización de la agitación mecánica.

	Temperatura	Velocidad	Tiempo	Temperatura
Parámetros	agitación	agitación	agitación	colada
	(°C)	(rpm)	(s)	(°C)
A356/ND (80:20)	680	348	300	730

Tabla 1. Parámetros utilizados en el proceso de stir casting



El material así obtenido fue tratado térmicamente por medio de un tratamiento de solubilización 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 óptico y 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} s⁻¹.

3. RESULTADOS Y DISCUSION

Microestructura

Las dos micrografías de la figura 2 muestran el aspecto general de una muestra de A356/ND 0,5% en peso después del tratamiento térmico T6. La microestructura es semejante a una microestructura típica de la aleación aunque se aprecia un tamaño de grano más fino y homogéneo. Los nanodiamantes no son apreciables por microscopía óptica debido a su pequeño tamaño.



Figura 2 Micrografías de la aleación nanorreforzada A356/ND 0.5% en peso-T6 a 400 y 50 aumentos.

Las dificultades en identificar a las partículas individuales de nanodiamante son también evidentes utilizando la microscopía electrónica de barrido y únicamente son visibles al formar pequeñas aglomeraciones como las mostradas en las micrografías de la figura 3.



Figura 3 micrografías mostrando la presencia de nanodiamantes en el seno de la aleación A356 (30000 y 50000 aumentos



Propiedades mecánicas

 Tabla 2. Propiedades mecánicas del material nanorreforzado y comparación con las propiedades de la aleación A356

Materiales	Límite elástico	Res. Tracción	%	
	(MPa)	(MPa)		
A356-T6	287 (1,41)	323 (18,28)	2,90 (1,56)	
A356 + ND 0,5 wt.%-T6	297 (4,58)	358 (6,09)	6,1 (2,23)	

Los resultados de tracción indican que la incorporación de 0,5% en peso de nanodiamantes proporciona un incremento del 4% en el límite elástico, 10% en la resistencia a tracción y más d 100% en ductilidad.

4. CONCLUSIONES

Se han fabricado y caracterizado con éxito muestras de una aleación Al-Si7Mg0.3 con nanopartículas de diamante mediante la combinación de las tecnologías de aleación mecánica y agitación mecánica. El material nanorreforzado presenta un incremento en las propiedades de resistencia a tracción y un gran aumento en la ductilidad del material.

Es difícil identificar las partículas individuales de nanodiamante en las muestras fabricadas por microscopio óptico y electrónico de barrido y únicamente se ha conseguido identificar al formar pequeñas aglomeraciones.

La adición de un porcentaje de nanodiamantes bajo (0,5%) proporciona mejoras sustanciales en las propiedades mecánicas.

AGRADECIMIENTOS

El trabajo ha sido parcialmente subvencionado por la Comisión Europea en el marco del proyecto EFEVE 314582

REFERENCIAS

- 1. MILLER W.S. y HUMPHREYS F.J.(1990). "Strengthening mechanisms in metal matrix composites". Edited by P.K.law and M.N. Gunger. The Minerals, metals and materials society.
- 2. CHAWLA N. y SHEN Y-L. (2001). "Mechanical behaviour of particle reinforced metal matrix composites". *Adv. Eng. Mat.* 2001, 3,No. 6. pp. 357-370.
- 3. WANG, X., BRYDSON, R., JHA, A. ELLIS (1999), J. Microsc. 196-137.
- 4. WOO DJ, SNEED B, PEERALLY F, HEER FC, BREWER LN, HOOPER JP (2013). Synthesis of nanodiamond-reinforced aluminum metal composite powders and coatings using high-energy ball milling and cold spray. *Carbon*, 63: 404-415.



- OSAWA E. (2013). Nanodiamonds An Emerging Nano-carbon Material. In: Somiya S, editor. Handbook of Advanced Ceramics, 2nd Edition, Materials, Applications, Processing, and Properties. Elsevier; p. 89-102.
- 6. SURYANARAYANA C, AL-AQEELI N (2013). Mechanically alloyed nanocomposites. *Progress in Materials Science*; 58 (4): 383-502.
- 7. DANILENKO, V.V. (2004). On the history of the discovery of nanodiamond synthesis, *Phys. Solid State* 46(4) (2004) 595–599.
- 8. STAVER. A.M., GUBAREYA N.V., LYAMKIN A.I. Y PETROV E.A. (1984). Synthesis of ultrafine diamond powders by explosion, *Fizik Goren i Vzryva* 20 100–104.



Estudio de fatiga térmica de cermets base hierro

M. Alonso^{1,2}, A. Jiménez-Suárez², P. Alvaredo¹, <u>E. Gordo¹</u>

- 1. Departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales e Ingeniería Química, Grupo de investigación GTP, Universidad Carlos III de Madrid, España,
- Departamento de Matemática Aplicada, Ciencia e Ingeniería de los Materiales y Tecnología Electrónica, Universidad Rey Juan Carlos, España.
 elena.gordo@uc3m.es

RESUMEN

En el presente trabajo se analiza el comportamiento a fatiga térmica de materiales compuestos de matriz férrea y refuerzo de TiCN desde dos puntos de vista: la influencia de la temperatura máxima alcanzada durante la fatiga térmica y la influencia del número de ciclos de calentamiento y enfriamiento. Además, se compara el comportamiento de estos materiales con el de un acero de herramientas de uso convencional. Este estudio del comportamiento frente a cambios cíclicos de temperatura para ambos materiales se realiza en base a su resistencia a la oxidación y se compara con la oxidación estática que se produce a temperatura elevada constante. Para ello las probetas se han sometido a diferentes ciclos de fatiga térmica, alcanzando temperaturas máximas de 1000 °C durante un máximo de 100 ciclos; posteriormente se ha caracterizado tanto su superficie como su sección transversal utilizando diferentes técnicas: medida de cambio de masa, DRX, SEM, EDX y microdureza.

PALABRAS CLAVE: Materiales compuestos de matriz metálica, cermet, TiCN, fatiga térmica, oxidación, pulvimetalurgia.

1. INTRODUCCIÓN

Las técnicas de conformado en el sector del transporte están en constante desarrollo, pero el mecanizado sigue siendo la técnica predominante en esta industria. Esto hace necesario el desarrollo de nuevos materiales a partir de los cuáles fabricar las herramientas con las que llevar a cabo este mecanizado [1]. El material más utilizado para la fabricación de herramientas de corte es el carburo cementado. Generalmente se utilizan carburos cementados WC-Co, pero en los últimos años se ha impulsado la búsqueda de nuevas alternativas debido a dos causas: el elevado y fluctuante precio del cobalto [2] y su toxicidad [3]. Por ello las investigaciones se han centrado en el desarrollo de nuevos cermets con materiales más baratos y, sobre todo, que presenten una menor toxicidad. La alternativa más competitiva son los cermets con refuerzo de TiCN y dentro de estos los más extendidos son los de matriz de Ni o Co, pero estos metales siguen presentando problemas de toxicidad. Esto hace que la alternativa más desarrollada en los últimos tiempos sea la de materiales Fe-TiCN, que además de tener un menor coste, son menos densos, se pueden tratar térmicamente, tienen unas propiedades mecánicas muy competitivas y no presentan problemas de toxicidad. [4] La fatiga térmica es un factor limitante de la vida de los aceros de herramientas para



trabajo en caliente. Durante la vida en servicio de la herramienta se producen continuos calentamientos y enfriamientos que generan a su vez ciclos de tensiones al inducir tensiones de compresión durante el calentamiento y tensiones de tracción durante el enfriamiento. Estas tensiones inducidas pueden ser lo suficientemente elevadas como para producir deformaciones elásticas como plásticas sobre la superficie [5]. En el caso de materiales con dos fases en los que éstas tienen diferente coeficiente de dilatación térmica, como es el caso de los cermets, las variaciones de temperatura producen un desajuste en la deformación de ambas zonas que puede ser muy complejo y llegar a alterar el relieve de la superficie del material [6]. Estas tensiones inducidas por los cambios de temperatura son las causantes de que el material resista menos al someterlo a cambios de temperatura cíclicos que al someterlo a temperatura elevada constante.

2. MATERIALES Y PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1. Materiales

Para la realización de este trabajo se ha partido de polvos comerciales de M2 y de TiCN, para fabricar probetas tanto del acero rápido M2, como de un cermet con matriz del mismo acero rápido y un 50% en volumen de TiCN. Estos polvos de partida se han mezclado con una mezcladora Túrbula durante cuatro horas. Posteriormente se ha procedido a su compactación mediante una prensa mecánica uniaxial, con una matriz cilíndrica de 16 mm de diámetro, sobre la que se ha aplicado una presión de 750 MPa. Las piezas en verde se han sinterizado en un horno tubular horizontal de alto vacío (p<10⁻⁴ mbar). Las probetas de M2 se han introducido en dicho horno a 1220°C durante 30 minutos, mientras que para las de cermet estas condiciones son de 1400°C y 1 hora. Una vez terminada la sinterización se ha pulido la cara superior de las probetas para facilitar su observación una vez sometidas al ensayo.

2.2. Ensayos de fatiga térmica

Para la realización de los ensayos de fatiga térmica se ha utilizado un horno que cuenta con un brazo neumático para introducir las piezas en su interior según los ciclos programados por un autómata. Cuando el brazo sale del horno se activa un sistema de refrigeración forzada por aire. Durante todo el ensayo la temperatura de las muestras se controla mediante dos termopares conectados a un sistema de adquisición de datos. Las condiciones de cada uno de los ensayos aparecen recogidas en la tabla 1.

			in the second se		
TEMPERATURA MÁXIMA (°C)	500		800		1000
TIEMPO DE CALENTAMIENTO (min)	13	10			10
TIEMPO DE MANTENIMIENTO (min)	10	10			10
TIEMPO DE ENFRIAMIENTO (min)	14	10		14	
NÚMERO DE CICLOS	100	10	50	100	100

Tabla 1. Resumen de las condiciones de los diferentes ensayos de fatiga térmica

2.3. Cinética de oxidación

Se ha realizado el estudio de la cinética de oxidación tanto del acero rápido como del cermet, analizando para ello la ganancia de peso en función del número de ciclos para una misma temperatura, y la ganancia de peso en función de la temperatura para un mismo número de ciclos.



2.4. Caracterización

En primer lugar se ha caracterizado tanto la microestructura como la composición de la superficie. La caracterización microestructural se ha realizado mediante microscopía electrónica de barrido (SEM). Para la caracterización composicional se han utilizado dos técnicas complementarias: difracción de rayos X (DRX) y microanálisis por EDX. La caracterización del corte transversal ha consistido primero en un análisis mediante SEM y EDX y después en un análisis de la microdureza.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Influencia del número de ciclos

En la Figura 1 (izda.) se muestra la ganancia de masa tanto del acero rápido como del cermet en función del número de ciclos Se observa que la ganancia de masa del acero rápido es superior a la ganancia de masa del cermet lo cual indica una menor resistencia a la oxidación en las condiciones estudiadas. Al analizar la evolución de la ganancia de masa en función del número de ciclos, se puede concluir que en el caso del cermet la ganancia de masa es lineal mientras que en el caso del acero rápido se ajusta a una función polinómica. Estos resultados se pueden comparar con los obtenidos por Gómez et al [7] para ensayos de oxidación estática a la misma temperatura. Si bien en este trabajo los tiempos de oxidación son más largos, se aprecia también una mayor oxidación del acero rápido.



Fig. 1. Influencia del nº de ciclos a 800°C en la oxidación (izq.) y en la dureza HV1 (dcha.).

En la Figura 1 (dcha.) se observa la evolución de la dureza con el número de ciclos medida en el corte transversal de las muestras. Tanto en el acero rápido como en el cermet la dureza disminuye con el número de ciclos, si bien la pendiente es menos acusada en el caso del cermet.

Mediante SEM y DRX se ha analizado la morfología y composición de las superficies oxidadas. En cuanto a la morfología, se aprecian importantes diferencias entre el acero y el cermet (Figura 2). Sobre la superficie del acero rápido aparecen rugosidades que son debidas a los productos de oxidación que han empezado a formarse durante el ciclo de fatiga térmica. En las zonas más altas aparecen fases brillantes que se corresponden a los carburos de W y V del acero, que se han quedado atrapados entre los óxidos formados. En el cermet la superficie está cubierta por una capa de productos de



corrosión, que es más uniforme que la formada sobre el acero. Esta capa es más compacta a medida que aumenta el número de ciclos, llegando a cubrir totalmente la superficie inicial del material después de 100 ciclos.

El análisis por DRX muestra solo pequeñas variaciones al aumentar el número de ciclos de fatiga térmica. En el acero rápido se encuentran óxidos de hierro (Fe_2O_3 y Fe_3O_4) y en el cermet se encuentran además óxidos de hierro y titanio (Fe_2TiO_5).



Fig. 2. Superficies de las muestras ensayadas a 800°C durante diferentes ciclos.

El análisis del corte transversal de las muestras ensayadas permite analizar la naturaleza y espesor de las capas de óxidos, y las posibles modificaciones microestructurales que sufre el material por debajo de las capas de oxidación. En el caso del acero rápido se pueden distinguir tres zonas bien diferenciadas: el acero base, la capa de óxido sobre la superficie, la cual tiene un espesor pequeño, y una zona intermedia de transición que no es homogénea en toda la superficie (Figura 3, izg.). En la capa intermedia aparecen fases brillantes cuya composición corresponde con los aleantes del acero rápido (W, Mo), que permanecen en forma de carburos en la matriz oxidada. La capa más externa está formada totalmente por productos de oxidación, principalmente óxidos de Fe como ya se ha indicado; los carburos de los elementos de aleación no están presentes en esta capa, probablemente debido a su transformación en óxidos volátiles. Esta imagen de la figura 3corresponde con el acero rápido ensayado durante 100 ciclos a 800 °C; las muestras ensayadas durante menor número de ciclos muestran superficies similares con espesores menores. En la Figura 3 (dcha.) se muestra una imagen del cermet ensayado durante 100 ciclos a 800 °C. En esta imagen, la capa de productos de corrosión se aprecia directamente sobre la superficie del material base, sin encontrarse una región intermedia similar a la del acero rápido. Su espesor es menor y más homogéneo que sobre la capa que se observa sobre la muestra de acero rápido ensayada en las mismas condiciones. Fuera de la superficie, la microestructura del cermet presenta, alrededor de algunas partículas de TiCN, una zona ligeramente más oscura que indica una ligera separación o despegue (debonding) de la matriz metálica, debido a las tensiones internas que se generan por los diferentes coeficientes de expansión térmica del TiCN y de la fase metálica. Estas tensiones debilitan las intercaras y pueden llegar a producir el desprendimiento de los carbonitruros, lo que se confirma en algunos casos por los



huecos que se observan en el interior de la muestra y que podrían ser debidos al arranque de partículas durante el proceso de pulido de la muestra.



Fig. 3. Secciones de ensayos de 100 ciclos a 800°C: (Izq.) Acero rápido; (dcha.) cermet.

3.2. Influencia de la temperatura

Si se analizan por SEM y microanálisis por EDX las superficies del acero rápido y del cermet ensayados a las dos temperaturas después de 100 ciclos, la principal diferencia que se encuentra en relación a la temperatura es que, mientras que a 500 °C se detectan los aleantes en el caso del acero y los carbonitruros en el caso del cermet, a 800°C ya no aparecen los aleantes del acero rápido debido probablemente a la formación de úxidos volátiles, ni los carbonitruros en el caso del cermet, debido a la formación de una capa de óxido compacta y cubriente. En el análisis mediante DRX (Figura 4), los picos de los difractogramas se corresponden con los de óxidos de hierro de diferentes estequiometrias en función de la temperatura máxima alcanzada. En el cermet la presencia del carbonitruro a 500°C es debida a que la temperatura no es suficiente para descomponerse por completo, si bien ya se encuentran óxidos de Fe y Ti.



Fig. 4. Difractogramas de rayos X de las muestras ensayadas durante 100 ciclos a 500 °C y 800 °C. (a) acero rápido; (b) cermet.

3.3. Variaciones en el espesor de la capa de óxido

Al aumentar el número de ciclos de fatiga, el espesor de la capa de óxido también aumenta al igual que la ganancia de masa, siendo mayor siempre en la muestra de acero



rápido. Cabe destacar la considerable diferencia en los valores para las muestras ensayadas durante 100 ciclos. A medida que aumenta la temperatura máxima alcanzada durante el ensayo de fatiga térmica el espesor de la capa de óxido también aumenta. La capa de óxido comienza a formarse antes en el cermet que en el acero rápido ya que a 500°C el espesor es mayor en el cermet, sin embargo a 800°C la capa de óxido formada sobre el acero rápido triplica en espesor a la formada sobre el cermet.



Fig. 5. Variaciones del espesor de la capa de óxido: (izq.) en función del número de ciclos para ensayos a 800 °C; (dcha.) en función de la temperatura, para 100 ciclos.

4. CONCLUSIONES

- Para un mismo número de ciclos de fatiga térmica, el deterioro es mayor a medida que aumenta la temperatura máxima alcanzada.
- Para una misma temperatura, el deterioro es mayor a medida que aumenta el número de ciclos de fatiga térmica.
- El cermet presenta mayor resistencia a la fatiga térmica que el acero rápido, tanto desde el punto de vista de la oxidación como de la caída de dureza experimentada.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen la financiación recibida para la realización de este trabajo al MINECO (proyecto MAT2012-38650-C02-01) y a la Comunidad de Madrid por el programa MULTIMAT-CHALLENGE, ref. S2013/MIT-2862.

REFERENCIAS

- 1. EDWARDS, R. (1993). Cutting tools. The Institute of Materials: London.
- 2. London Metal Exchange. (2014). <u>www.lme.com/metals/minor-metals/</u> cobalt/#tab2. [Consulta 16/10/2014].
- *3.* National toxicology program. (2014). Departament of Health and Human Services. *Report of carcinogens, Thirteenth edition.*
- 4. BROOKES, K. (2011). *There's more to hard materials than tungsten carbide alone*. Metal Powder Report. 66(2). p:36-37, 39-45.
- MOLAS S, HAMASAID A, LLOBET A, VALLS J, CASELLAS D. RIERA MD. (2013). Estudio de resistencia a fatiga térmica en moldes de inyección de aluminio utilizando aceros de alta conductividad térmica. Tratermat 2013. p: 309-319.
- 6. *Fatiga térmica Efecto de la temperatura*. (2013). Disponible en: http://metfusion.wordpress.com/2013/08/20/fatiga-termica/.[Consulta 05/08/2014].
- GÓMEZ, B., JIMÉNEZ-SUAREZ, A., GORDO, E. (2009). Oxidation and tribological behaviour of an Fe-based MMC reinforced with TiCN particles. Journal of Refractory Metals & Hard Materials 27. p:360–366.



Estudio de la intercara en materiales compuestos tipo cermet para el diseño de matrices metálicas alternativas

P. Alvaredo, E. Macía, E. Gordo

Departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales e Ingeniería Química, Grupo de Tecnología de Polvos GTP, Universidad Carlos III de Madrid, España.

palvared@ing.uc3m.es

RESUMEN

Uno de los grandes temas de investigación actual en el campo de los materiales compuestos tipo cermet base TiCN es la búsqueda de matrices metálicas alternativas a las convencionales las cuales cuentan en su composición Ni y/o Co de manera mayoritaria.

El objetivo principal que debe cumplir el cermet con una matriz metálica alternativa es alcanzar propiedades similares e incluso superiores a las obtenidas con matrices convencionales utilizando materiales más económicos e inocuos. Además, siendo un material compuesto, a la hora de diseñar la composición de una nueva matriz metálica se debe tener en cuenta cómo es su interacción con el refuerzo cerámico. Este concepto cobra una mayor importancia en este tipo de materiales debido a que su fabricación se lleva a cabo mediante sinterización en fase líquida y las propiedades finales del material compuesto dependerán de la mojabilidad y solubilidad entre ambas fases.

Algunas investigaciones sobre cermets reforzados con partículas de TiCN y matriz convencional han concluido que carburos como WC ó Mo₂C tienen una gran influencia en la sinterabilidad de estos materiales compuestos porque mejoran la mojabilidad de la matriz metálica sobre el refuerzo cerámico.

El objetivo principal de este trabajo es el estudio sistemático de la influencia de estos carburos en la sinterabilidad de un cermet base TiCN con Fe como matriz metálica.

Para ello se ha estudiado la solubilidad entre ambas fases estudiando su intercara tanto de forma experimental como mediante herramientas de simulación termodinámica y cinética utilizando el software Dictra. Gracias a los resultados obtenidos se crea una metodología de trabajo que permite conocer la influencia de la composición en la solubilidad entre las dos fases siendo una herramienta útil en el diseño de nuevas matrices metálicas alternativas en cermets.

PALABRAS CLAVE: Cermet, matriz metálica, simulación, intercara.

1. INTRODUCCIÓN

Los cermets son materiales compuestos cuya matriz metálica es convencionalmente Ni y/o Co y el refuerzo cerámico es TiCN. Además se añade un pequeño porcentaje de carburos de elementos de transición como WC, Mo₂C, TaC, NbC para ajustar las propiedades. Uno de los grandes temas de investigación en la actualidad es la búsqueda de matrices alternativas a las convencionales Ni y Co debido a su alta toxicidad y precio [1, 2]. La principal alternativa es el Fe debido a su similitud en la estructura química, su



inocuidad, bajo precio y a la capacidad de ser endurecido mediante tratamiento térmico [1]. Se han realizado diversos trabajos utilizando Fe como matriz metálica y los resultados han sido muy satisfactorios por esta razón se cree necesario estudiar en profundidad el sistema Fe/TiCN [3, 4].

El procesamiento de estos materiales compuestos se realiza mediante sinterización en fase líquida (LPS). Este método de procesamiento se caracteriza porque se alcanza la temperatura de fusión de uno de los componentes, dependiendo de la solubilidad entre la fase líquida y la fase sólida existen dos tipos de LPS: *Persistente*, cuando el sólido es soluble en el líquido y el líquido tiene una baja solubilidad en el sólido y *Transitoria*, cuando el líquido es soluble en el sólido y desaparece al formarse [5]. Además, para el estudio de este tipo de procesamiento se debe tener en cuenta un concepto que está íntimamente ligado al de la solubilidad entre las fases líquida y sólida: la mojabilidad entre ambas.

El comportamiento de mojado se estudia mediante la medida del ángulo de contacto (Θ) formado por el metal líquido sobre el refuerzo cerámico y está determinado por la relación de energías superficiales entre líquido, sólido y vapor, según la Ecuación 1.

 $\gamma_{sv-} \gamma_{sl} = \gamma_{sv} \cos \theta$

Ecuación 1

Si entre la fase líquida y la sólida no hay solubilidad ni reacción (sistema inerte) la mojabilidad vendrá determinada únicamente por sus energías superficiales. Si la muestra en estado líquido reacciona con el sustrato (sistema reactivo) se formará una nueva fase en la intercara y será ésta la que determine el comportamiento de mojado. Si la fase líquida disuelve el sustrato (sistema disolutivo) la composición de la fase líquida será alterada durante el tiempo de permanencia a alta temperatura y por lo tanto variará la energía superficial del líquido. En este caso el ángulo de contacto vendrá dado por la nueva energía superficial y por la disolución del sustrato [6].



Figura 1. Tipos de sistemas en función de la solubilidad y reactividad entre fase líquida y fase sólida

En el caso de cermets la sinterización en fase líquida es persistente y el metal líquido y el refuerzo cerámico forman un sistema disolutivo. Su mecanismo de sinterización tiene lugar en varios pasos: 1) El metal líquido moja las partículas cerámicas, 2) Las partículas cerámicas son disueltas parcialmente por el metal líquido y 3) Las partículas sólidas reprecipitan alrededor de las partículas sin disolver enriquecidas en elementos provenientes de la fase líquida [7].

Siendo este su mecanismo de sinterización a la hora de elegir una matriz alternativa a los convencionales Ni y Co es importante conocer cómo es la interacción entre la nueva matriz metálica y el refuerzo cerámico. En este trabajo se ha estudiado la mojabilidad y solubilidad entre el Fe como principal candidato a matriz metálica alternativa y el refuerzo TiCN. En una segunda parte se ha estudiado cómo influye la adición de carburos como WC y Mo_2C a la interacción entre ambas fases. Este estudio se ha realizado utilizando la combinación de herramientas de simulación y ensayos experimentales de medida de ángulo de contacto y análisis de composición en la intercara.



2. MATERIALES Y METODOLOGÍA

Los polvos utilizados como material de partida en este trabajo son: TiCN (H. C. Starck), Fe (Ecka granules), Mo (Sigma), C (Istam), WC (Sandvick).

La simulación de la difusión a alta temperatura en la intercara formada entre la muestra metálica y el refuerzo cerámico se realiza gracias al software Dictra utilizando la base de datos TCFE7. El diseño del esquema utilizado para realizar la simulación se muestra en la Figura 2. Se han supuesto dos regiones una correspondiente al metal en estado líquido y otra correspondiente con el sustrato cerámico sólido. La distancia total estudiada es 1000 μ m y la simulación se ha realizado para los tiempos 1, 10, 100 y 1000s.



Figura 2. Esquema utilizado en el estudio de la difusión en la intercara metal/cerámico a alta temperatura realizado mediante simulación.

La temperatura a la cual se ha realizado la simulación ha sido 1550 °C. Esta temperatura ha sido elegida en base a los diagramas de fase de cada una de las muestras metálicas calculados mediante el software Thermocalc utilizando la base de datos TCFE7, mostrados en la Figura 3, con la premisa de alcanzar la temperatura de liquidus de todas las muestras metálicas. La elección de los porcentajes de WC y Mo₂C añadidos a la matriz de Fe también se ha realizado en base a estos diagramas y las composiciones estudiadas se muestran en la Tabla 1.



Figura 3. Diagramas de fase Fe-WC y Fe-Mo2C calculados mediante el software ThermoCalc.

 Tabla 1. Composición de las muestra metálicas estudiadas en los experimentos de medida de ángulo de contacto a alta temperatura.

Muestra	Fo	Fe	Fe	Fe	Fe	Fe	Fe
metálica	re	+2%WC	+6%WC	+10%WC	+2%Mo ₂ C	+6%Mo ₂ C	+10%Mo ₂ C
Sustrato cerámico	TiCN	TiCN	TiCN	TiCN	TiCN	TiCN	TiCN

Para el estudio de la mojabilidad de las diferentes muestras metálicas sobre el refuerzo cerámico TiCN se han realizado experimentos de mojado a alta temperatura en un horno tubular en atmósfera de Ar y con un punto de rocío a la salida inferior a -15 °C. El horno



dispone de una ventana en uno de los extremos y a través de la cual se graba la evolución de la gota de metal sobre el sustrato con la temperatura. De esta manera se monitoriza la evolución del ángulo de contacto formado entre las dos fases con la temperatura y el tiempo de permanencia mediante el método sessile drop.

Las muestras metálicas utilizadas fueron previamente sinterizadas en alto vacío a 1450 °C durante una hora y los sustratos cerámicos fueron sinterizados mediante Spark Plasma Sintering a 1900 MPa aplicando una presión de 70 MPa con una velocidad de calentamiento y enfriamiento de 100 °C/min.

Tras este ensayo se realiza un corte transversal en el sistema formado por la muestra metálica y el sustrato cerámico para poder estudiar la intercara formada entre ambas fases mediante observación en el Microscopio Electrónico de Barrido (MEB) y microanálisis de rayos x (EDS) y así comparar los resultados obtenidos experimentalmente con los de la simulación de la difusión en la intercara.

3. RESULTADOS

3.1. Fe como matriz metálica

En la Figura 4 (Izquierda) se presenta la evolución del ángulo de contacto de una muestra de Fe sobre TiCN con respecto al tiempo. Se observa que el ángulo de contacto se mantiene a 100° hasta 550 segundos y transcurrido ese tiempo el ángulo de contacto disminuye hasta 40°. Es decir, para tiempos de permanencia pequeños el Fe no moja al TiCN sin embargo al aumentar el tiempo de permanencia el mojado mejora. Al estudiar la intercara formada entre Fe y TiCN, Figura 4 (Derecha), se observa que para tiempos de permanencia inferiores a 550s se forma una intercara entre ambas fases que, según el análisis mediante EDS, corresponde con TiN. Además se observa un aumento de la concentración de C en las proximidades a la intercara en la muestra de Fe. Para tiempos de permanencia superiores no se observa la formación de esta intercara de TiN y se observa una superficie del TiCN irregular. A la vista de estos resultados se podría concluir que la muestra de Fe líquido no moja el sustrato de TiCN pero al aumentar el tiempo de permanencia la muestra disuelve el sustrato y así el Fe es capaz de mojar el sustrato, es decir, para bajos tiempos de permanencia el sistema Fe/TiCN es inerte con baja mojabilidad y al aumentar el tiempo de permanencia es sistema disolutivo con una mejora en el comportamiento a mojado. Esta mejora en la mojabilidad viene dada por la propia disolución del sustrato de TiCN sumado a que el Fe cambia su composición y, por lo tanto, su energía superficial.



Figura 4. Izquierda: Evolución del ángulo de contacto de la muestra de Fe sobre el sustrato TiCN respecto al tiempo y a la temperatura. Derecha: Intercara formada entre Fe y TiCN tras el ensayo de medida de ángulo de contacto realizado durante 300 s y 600s.



Figura 5. Difusión de C, N, Fe y Ti en la intercara entre Fe y TiCN

Los resultados obtenidos experimentalmente concuerdan con la simulación de difusión realizada con el software DICTRA. En la Figura 5 se muestran los resultados de la simulación de la difusión de C, N, Ti y Fe en la intercara formada entre Fe y TiCN a 1550 °C. Se observa que la difusión de los elementos aumenta con el tiempo de permanencia, cabe destacar que tanto el Ti como el N difunden hacia la región del Fe líquido y su máximo se encuentra en las proximidades de la intercara mientras que el C difunde hacia el interior de la región del Fe.

3.2. Influencia de carburos de elementos de transición en la intercara Fe/TiCN.

Para estudiar la influencia en la intercara Fe/TiCN de la presencia de los carburos WC y Mo_2C se ha realizado medido el ángulo de contacto del sistema Fe/TiCN con la adición de diferentes porcentajes de estos carburos (2, 6 y 10 % en peso) a la muestra metálica de Fe. Los resultados se muestran en la Figura 6. Comparando la evolución de Θ con el obtenido en el sistema sin adición de carburos se observa que el tiempo de permanencia para el inicio de la disminución de Θ es inferior al añadir los carburos.

Al observar la intercara formada tras los ensayos de medida de ángulo de contacto mostrados en la Figura 7 se observa una mayor disolución del sustrato de TiCN a medida que aumenta la cantidad de carburos presente en la muestra de Fe.



Figura 6. Evolución del ángulo de contacto entre Fe/TiCN respecto al tiempo de permanencia a 1550 °C con la adición a la muestra de Fe de: a) 2%WC; 6%WC y 10%WC y b) 2%Mo2C; 6% Mo2C y 10% Mo2C





Figura 7. Intercara formada tras la medida del ángulo de contacto a alta temperatura entre la muestra de Fe con WC (2, 6 y 10 %peso) y Mo2C (2, 6 y 10 %peso) y el sustrato de TiCN.

4. CONCLUSIONES

Tras estudiar el comportamiento de mojado y la solubilidad entre el Fe como matriz metálica y el refuerzo TiCN se puede concluir:

- El sistema Fe/TiCN es un sistema disolutivo. Antes de que comience la disolución del sustrato el Fe presenta una baja mojabilidad sobre el TiCN y cuando comienza la disolución del sustrato el comportamiento de mojado mejora.
- La adición de los carburos WC y Mo2C a la matriz de Fe aumenta el carácter disolutivo de la matriz metálica y mejora la mojabilidad.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen la financiación recibida para la realización de este trabajo al MINECO (proyecto MAT2012-38650-C02-01) y a la Comunidad de Madrid por el programa MULTIMAT-CHALLENGE, ref. S2013/MIT-2862.

6. **REFERENCIAS**

- PRAKASH L. GB. WC hardmetals with Iron based binders. In: L. Sigl PR, H. Wildner, editor. Proceedings of 17th Plansee Seminar. Reutte (Austria)2009. p. HM 5/1- HM 5/13.
- NORGREN S, GARCÍA J, BLOMQVIST A, Yin L. Trends in the P/M hard metal industry. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. 2015;48:31-45.
- 3. ALVAREDO P, GORDO E, VAN DER BIEST O, VANMEENSEL K. Microstructural development and mechanical properties of iron based cermets processed by pressureless and spark plasma sintering. Materials Science and Engineering: A. 2012;538:28-34.
- 4. ALVAREDO P, TSIPAS SA, GORDO E. Influence of carbon content on the sinterability of an FeCr matrix cermet reinforced with TiCN. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. 2013;36:283-8.
- 5. GERMAN R, SURI P, PARK S. Review: liquid phase sintering. Journal of Materials Science. 2009;44:1-39.
- 6. EUSTATHOPOULUS N. NMG, DREVET B. Wettability at high temperatures: Pergamon Materials Series; 1999.
- 7. SUZUKI H. H, TERADA O. Mechanisms of surrounding structure formation in sintered TiC–Mo2C–Ni alloys. Journal Japanese Inst. Metallurgy 1981;35 245-73.



Optimization of Ti suspensions for the reinforcement of Ti scaffolds via direct foaming of a polycarbosilane

E. Molero¹, A. J. Sánchez-Herencia¹, B. Ferrari¹, E. Gordo², P. Colombo

- 1. Institute for Ceramic and Glass, Madrid, Spain
- 2. Dept. Materials Science and Engineering, University Carlos III of Madrid, Spain
- 3. Industrial Engineering Dept., Padova Univ., Via Marzolo 9, 35131 Padova, Italy <u>esther.molero@icv.csic.es</u>

SUMMARY

In bio-applications, the mechanical properties of macroporous structures are of great relevance as they are subjected to significant structural stresses and satisfy specific surface requirements such as high wear resistance, which prevents wear debris proliferation. The MAX phases, as Ti_3SiC_2 , draw a great interest because of their combination of interesting structural properties such as low density and high elastic modulus. This compound also has a crystalline structure resembling that of lamellar graphite, which makes it interesting as material for wear resistance and high toughness applications. The objective of the proposed research work is the optimization of Ti micro-powder suspensions in order to use them as filler that could react with the siliconrich residue of a polymer as a polycarbosilane, leading to a well dispersed secondary phase Ti_3SiC_2 in a Ti matrix after a thermal treatment in an inert/controlled atmosphere. This route has been followed for the manufacture of macro-cellular porous SiC foams by direct foaming of polycarbosilane, but in our case the no-oxide ceramic phase will appear dispersed in a Ti porous structure.

KEYWORDS: Suspensions, Porous Materials, Reinforcement.

1. INTRODUCTION

In bio-applications, the mechanical properties of macroporous structures are of great relevance as they are subjected to significant structural stresses and must possess high strength and low elastic modulus closer to bone). Moreover implants need to satisfy specific surface requirements, such as high wear resistance which prevents wear debris proliferation.

In recent years the interest for the development of new approaches for powder metallurgy processing of Ti and Ti alloys containing ceramic particles has grown considerably. Research in this field is aimed at the possibility of dropping the processing cost of the final product, as well as tuning the final microstructure of the sintered material. Some of the most important problems to overcome through these new processing routes of composite materials are: (i) the grain size coarsening of Ti alloys during sintering, (ii) mechanical properties of the sintered material which are highly affected by the oxygen content and residual porosity, and (iii) the quality and cost of



available powder with low size and adequate properties. Colloidal processing has demonstrated to be a valuable tool to overcome the low compressibility of Ti powders with small particle size (< 10 μ m). In aqueous suspensions, the surface of Ti particles passivizes, and preliminary results evidence that processing of Ti through colloidal processing doesn't increase the oxygen content in the final material, promoting the densification of a microstructure with lower grain size than conventional powder metallurgic (PM) methods [1]. In addition, colloidal processing allows for the introduction of small and well dispersed amounts of ceramic particles to anchor the grain boundary and to prevent their growth (pinning effect). The approach enables the use of non-oxide ceramics to reduce the oxygen supplied to the material, while maintaining and even improving the mechanical properties, such as wear resistance.

Among compositions that can be used as reinforcements, in an aqueous suspensions the matrix material (Ti), the MAX phases, such as or Ti_3SiC_2 [2, 3], draw a great interest because of their combination of interesting structural properties such as low density and high elastic modulus, in addition to good thermal and electrical conductivity, excellent thermal shock resistance and high temperature strength. This compound also has a crystalline structure resembling that of lamellar graphite, which makes it interesting as material for wear resistance and high thoughness applications. For the preparation of MAX phases by solid reaction of powders at high temperature, it is necessary to adjust the sintering conditions considering the thermodynamics of the process and possible phases that can be formed. Silicon-containing preceramic polymers provide the possibility of combining shaping and synthesis of ceramics: materials can be shaped by plastic forming techniques and later converted into ceramics by thermal treatments above 800°C [4-7]. It has been demonstrated that preceramic polymers can also react with fillers of various nature, including metal, oxide or silicide micro- or nano-sized particles, to give carbide or oxide ceramics in a near-net-shape process for the manufacture of macro-cellular porous SiC foams by direct foaming of polycarbosilane [8, 9]. The new processing route is based on the transition of a surfactant stabilizing highly concentrated alkane phase homogeneously distributed in a stabilized aqueous ceramic/metal powder suspension into high performance ceramic foams with porosities up to 90% and cell sizes ranging from 3 to 200 μ m. Ti suspensions can be used as filler that could react with the silicon-rich residue of a polymer as a polycarbosilane, leading to a well dispersed secondary phase Ti_3SiC_2 in a Ti matrix after a thermal treatment in an inert/controlled atmosphere [10]. For this purpose, the stability of Ti-based powders in an aqueous suspension should be studied to optimize further parameters of the process, such as amount of blowing agent and blowing temperature, which determines the final porous macrostructure.

2. EXPERIMENTAL PROCEDURE

A commercial titanium powder (Ti grade 1; AP&C Inc, Canada) were used. Aqueous suspensions of both powders were prepared by mixing the particles with deionized water containing 1 wt.% of dispersants, such as polyethyleneimine (PEI, Sigma-Aldrich Mw 2000) or polyacriclic acid (PAA, Across Mw 2000). A milling process was also carried out in a 125 ml mill using nylon balls for 1 h.

The powder density and specific surface area were measured by helium pycnometry (Monosorb Multipycnometer, Quantachrome Instruments Co., Florida, USA) and N2



adsorption- desorption by the BET method (Monosorb Surface Area Analyser MS-13, Quantachrome Instruments Co., Florida, USA), respectively. Particle size distribution was measured with a laser analyzer (Mastersizer S, Malvern, UK). Scanning electron microscopy (SEM) observations were made for the powder morphology. Suspensions dispersion and stability were evaluated in terms of zeta potential and rheology. Zeta Potential was measured by laser Doppler velocimetry in a Zetasizer Nano ZS (Malvern S. UK). For that measurement 0.1 g/L suspensions were prepared in deionized water and pH was adjusted by the addition of small amounts of HNO₃ or TMAH. Sonication (Ultrasonication Probe, UP 400S, Hielscher, Germany) was then used as dispersing method, in order to break soft agglomerates. Rheological characterization was carried out using a rheometer RS50 (Haake, Germany) with a double cone/plate sensor configuration (DC60/2, Haake, Germany) that requires a sample volume of 5 ml and a testing temperature of 25 ± 0.5 °C. The flow behavior was measured by two different testing modes (controlled rate, CR, and controlled stress, CS). To obtain the high shear flow behavior CR experiments were carried out employing a measuring program in three stages; first a linear increase of shear rate from 0 to 1000 s⁻¹ in 2 min; a plateau at the maximum shear rate (1000 s^{-1}) for 1 min, and a decrease to zero shear rate in 2 min. The characterization at the low shear rate region and the yield point determinations were performed through CS experiments. In these measurements, shear stress is linearly increased until viscous flow occurs.

3. RESULTS AND DISCUSSION

Ti powders as a specific surface area of 0.18 m^2/g , a density of 4.51 g/cm^3 and a main particle size of 10 μm . The figure 1 shows the SEM micrographs of as-received powder, evidencing the spherical morphology of Ti particles. The presence of a wide fine fraction within the Ti powder can be also observed.



Fig. 1. SEM micrograph of Ti powder

For the optimization of the stability and dispersion of the suspension, the evolution of the zeta potential versus pH of free-surfaces of bare Ti particles was determined as reference. The behaviour of Ti particles, modified by the adsorption of two different polyelectrolytes, was also determined. Anionic and cationic polyelectrolytes have been considered based on their functional groups, R-COOH and R-NHx, respectively. Zeta potential curves are showed in figure 2. The point of zero zeta potential is called isoelectric points (IEP). When the free-surfaces are tested, this point is characteristic for



each inorganic particle, in composition and surface crystallography. For the polyelectrolytes, the zero zeta potential evidences the deionization state of the organic chains adsorbed onto the particles. In both cases, this point is associated to the maximum instability of the suspensions, because of the attracting forces are greater than the repulsion. At the IEP, the particles form flocks or agglomerates and then they sediment. Oppositely, the zones of maximum stability are the pH intervals where the particles have higher absolute values of zeta potential.



Fig. 2. Zeta Potential curves for Ti-bare powder and for the addition of 1 wt.% in the base of solids of PEI and PAA

In the case of bare Ti, the IEP is located approximately at pH 4, while the modified Ti particles have the IEP at 9 when PEI is adsorbed and at 2 for the dispersion with PAA. The addition of PEI and PAA changes the sign of the Ti particles, evidencing the effective adsorption of the cationic and anionic polyelectrolytes. The structure of branched PEI, contains primary, secondary, and tertiary amino groups in the ratio 1:2:1 [11]. At low pH values almost all the amine groups become positively charged as they acquire protons, and the PEI molecules are in a fully extended state with maximum repulsion. These protons are gradually lost as pH increases, and all are completely uncharged at pH \approx 11 [12,13]. In this way, the curves in Figure 2 show how PEI shifted the isoelectric point of the Ti powders to higher pH values, pointing out an effective adsorption of the additives onto the particle surfaces. On the view of Ti surfaces behavior vs the suspension pH, the addition of the anionic stabilizer (PAA) was also evaluated. At high pH values almost all the carboxyl groups become negatively charged as they lose protons, and the PAA molecules are in a fully extended state with maximum repulsion and therefore of maximum stability. In short, in the case of Ti surfaces modified with PEI will work at a pH of about 7-8, with a value of zeta potential around +40 mV, where the surface charge is maintained at a mean value high enough to consider the suspension is dispersed and stabilized. In the case of Ti surface modified with PAA, the optimal pH is between 9 and 10 with a value of zeta potential around -100 mV so that the suspension can be considered better dispersed.

In the colloidal processing, rheology is a key factor because it determines both the stability of the suspension and the viability of shaping. This measurement considers from a macroscopic view all the particle interactions that occur at the same time in the suspension. The addition of dispersants improves fluidity achieving low viscosities for the Ti suspensions, concluding that 1wt.%, based on the solids content, is an optimal



amount of additive. The Figure 3 shows the log-log plots of the rheological behavior of Ti slurries. The flow curves of Ti suspensions prepared with both polyelectrolytes, PAA and PEI are showed, but also the flow curve for the Ti suspension prepared without additives was plotted for comparative proposes. The rheological study of adsorption of additives was held using Ti suspensions with 50 vol.% of solid content, prepared at pH 10 adding HTMA and following the methodology described previously.



Fig. 3. Flow curves in a log-log plot of the Ti slurries with the different additives in each optimal amount and the rheological parameters.

The bare-Ti slurry exhibits a strong thickening behavior. Stabilizers can provide different effects on the slurry stability and later during the particles packing, strengthening electrostatic and/or steric mechanisms, according to their structures and capability of adsorption to the particle surface. In general, the addition of both stabilizers smothers the shear-thickening behavior of the slurry. The Ti slurry achieves a quasi-Newtonian behavior with the addition of 1 wt.% of PEI and PAA. Both are large organic chains, whose plastic character compensates for the dilatant behavior of the Ti slurry prepared without additives. However, the suspension exhibits lower viscosity values with the addition of PEI since this stabilizer provides a moderate charge to the Ti particles in suspension (see figure 2). In fact, the zeta potential at pH 10 is -20 mV for the PEI addition and, higher than 100 mV (in absolute value but negative in charge) for the PAA adsorption.

Figure 4 shows the image of a macro-cellular porous Ti foam shaped by direct foaming of 50 vol.% suspensions stabilised adding 1 wt.% of PEI at pH 10. The oxygen content of those materials shaped from Ti aqueous suspension is under 2,11 wt.% after a thermal treatment of 1100°C for 30 min in vacuum.

4. CONCLUSIONS

The influence of a cationic and an anionic stabilizer, such as PEI and PAA, on the preparation of stable and concentrated aqueous suspensions of micro-sized Ti particles (10 μ m) has been studied. The use of both stabilizers in suspensions at pH 10 reduces the dilatant behavior of Ti slurries, providing an adequate rheology for shaping. Under this pH condition, the addition of an amine-based polyelectrolyte, like PEI, provide to the particle with a moderate charge and leads to lower values of viscosity. Ti foams can



be shaped using optimized aqueous suspensions. This dispersant protect the Ti surfaces from the suspension media by reducing the oxygen pick up, leading to sintered materials with oxygen contents in the range of commercial grades.



Fig. 4. Ti foam

ACKNOWLEDGEMENT

The authors acknowledge the support of the projects MAT2012-38650-C02 and MULTIMAT-CHALLENGE, Ref: P2013/MIT-2862.

REFERENCES

- 1. R. G. NEVES, B. FERRARI, A. J. SANCHEZ-HERENCIA, E. GORDO, "Colloidal approach for the design of Ti powders sinterable at low temperature," *Materials Letters*, 107 75-78 (2013).
- 2. M. W. BARSOUM, "MN+1AXN phases: a new class of solids; thermodynamically stable nanolaminates," *Progress in Solid State Chemistry*, 28[1-4] 201-81 (2000).
- 3. M. NAKA, J. FENG, J. C. SCHUSTER, "Phase stability of SiC against Ti at high temperature," *Vacuum*, 83[1] 223-25 (2008).
- 4. P. GREIL, "Near Net Shape Manufacturing of Polymer Derived Ceramics," *Journal of the European Ceramic Society*, 18[13] 1905-14 (1998).
- 5. P. COLOMBO, G. MERA, R. RIEDEL, AND G. D. SORAR, "Polymer-derived ceramics: 40 Years of research and innovation in advanced ceramics," *Journal of the American Ceramic Society*, 93[7] 1805-37 (2010).
- 6. E. BERNARDO, *et al.* Porous wollastonite-hydroxyapatite bioceramics from a preceramic polymer and micro- or nano-sized fillers," *Journal of the European Ceramic Society*, 32[2] 399-408 (2012).
- A. ZOCCA, C. M. GOMES, E. BERNARDO, R. MÃLLER, J. GANSTER, P. COLOMBO, "LAS glass-ceramic scaffolds by three-dimensional printing," *Journal of the European Ceramic Society*, 33[9] 1525-33 (2013).
- 8. P. COLOMBO, C. VAKIFAHMETOGLU, AND S. COSTACURTA, Fabrication of ceramic components with hierarchical porosity, *J. Mat. Science*, 45[20] 5425-55 (2010).
- 9. M. FUKUSHIMA, P. COLOMBO, "Silicon carbide-based foams from direct blowing of polycarbosilane," *Journal of the European Ceramic Society*, 32[2] 503-10 (2012).
- E. MOLERO, A. JAVIER SÁNCHEZ-HERENCIA, B. FERRARI, E. GORDO, P. COLOMBO, "Reinforcement (Ti₃SiC₂) of Ti scaffolds via direct foaming of a polycarbosilane in a suspension of TiH₂", *Acta Materialia, send to publish*.
- 11. KOSACHEVA, E.M, et al., "The aggregation of branched polyethylenimine and cationic surfactants in aqueous systems", *Colloid Journal*, 2006. 68(6): p. 713-720.
- 12. GRIFFITHS, P.C., et al., "Charge on poly(ethylene imine): Comparing electrophoretic NMR measurements and pH titrations", *Macromolecules*, 2005. 38(8): p. 3539-3542.
- 13. MÉSZÁROS, R., et al., "Adsorption and electrokinetic properties of polyethylenimine on silica surfaces". *Langmuir*, 2002. 18(16): p. 6164-6169.



Estudio de la soldabilidad de un material compuesto de matriz de aluminio (Al-MCMM) reforzado con partículas de B₄C mediante FSW (Friction Stir Welding)

R. Acuña¹, M. J. Cristóbal¹, G. Pena¹, D. Verdera²

- 1. Grupo ENCOMAT, Universidad de Vigo, EEI, Campus Universitario, 36310 Vigo, España.
- 2. Centro Tecnológico AIMEN, Relva 27A, 36410, O Porriño, Pontevedra, España <u>mortega@uvigo.es</u>

RESUMEN

En este proyecto se investiga la viabilidad de emplear la técnica de soldadura por fricción batida (FSW, Friction Stir Welding) en un material compuesto de matriz metálica (MCMM) de aluminio reforzado con partículas cerámicas de B_4C , para la elaboración de una estructura (bastidor de un contenedor para combustible nuclear gastado), cuya utilización será el control de la criticidad del sistema, mediante la absorción de neutrones.

El objetivo de este trabajo es analizar por un lado si la técnica permite la obtención de una unión soldada de elevada calidad, libre de defectos; y al mismo tiempo, los efectos que produce la agitación del material durante el proceso de soldeo en la microestructura del material compuesto.

Los resultados mostraron que FSW no tiene influencia significativa en la distribución de las partículas de B_4C , que se mantiene homogénea tras el proceso, si bien produce un efecto de rotura que disminuye su tamaño. Por otro lado, se ha observado que el tamaño de grano en el cordón de soldadura es inferior al del material base, lo que demuestra que ha tenido lugar un proceso de recristalización dinámica como consecuencia del batido del material. Además, los resultados de dureza demuestran que las uniones del material compuesto son más fuertes que el material base, pero sin embargo su resistencia al desgaste esta poco influenciada por el proceso de fricción batida.

PALABRAS CLAVE: AA110-B₄C, FSW, EBSD, propiedades tribológicas.

1. INTRODUCCIÓN

El soldeo de distintos MCMM de Al se ha convertido, en estos últimos años, en una necesidad para un gran número de aplicaciones, con el inconveniente de la complejidad de la unión de MCMM. Algunas técnicas de soldadura por fusión que han presentado una buena soldabilidad pueden, aun así, llegar a presentar problemas como la oclusión de óxidos en el cordón, la porosidad, la fisuración en caliente, pérdidas de propiedades mecánicas y reacciones químicas en las interfases refuerzo/matriz. De ahí que se presente la FSW [1] como una opción alternativa para soldar estos tipos de materias, ya que se trata de una soldadura en estado sólido, que en principio elimina los principales



defectos provocados por la soldadura por fusión. El principal uso de los MCMM de $Al-B_4C$ es el almacenamiento y transporte de combustible nuclear gastado ya que este material responde a los requerimientos térmicos, de resistencia estructural y asimismo a los de protección radiológica, por ser el boro uno de los elementos que presenta mayor sección de captura neutrónica.

El presente trabajo pretende evaluar la viabilidad de FSW para la unión del AA1100-B₄C. Para ello, se ha caracterizado la microestructura del material base (MB) y de la zona procesada por FSW, utilizando: microscopía óptica (MO) y electrónica de barrido (SEM), y análisis de difracción de electrones retrodispersados (EBSD). El objetivo de esta caracterización es determinar la posible presencia de defectos en el interior de la zona procesada, así como los efectos que produce la agitación del material durante el proceso en la microestructura del material compuesto. Además, este estudio se ha complementado con la caracterización mecánica y tribológica, mediante ensayos de dureza y desgaste, tanto del MB como de la zona soldada.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

El material compuesto utilizado es obtenido por la vía pulvimetalúrgica (PM) y suministrado por la empresa ENSA. Se trata de placas laminadas con 8,2 mm de espesor de una aleación de aluminio puro (99,87% Al), reforzado con un 8% en peso de B_4C .

El proceso de FSW ha sido realizado en el Centro Tecnológico AIMEN, empleando el equipo de FSW de ISTIR PDS-4 de la compañía MTS. Partiendo de un total de cuatro chapas, el proceso se llevó a cabo realizaron los cordones de soldadura a tope en la dirección de laminación, siendo la posición de las chapas en "L", hasta formar un prisma rectangular hueco, cuyas dimensiones finales son 150 mm x 150 mm x 500 mm. La herramienta utilizada para la realización de las soldaduras FSW está elaborada en carburo de tungsteno con cobalto (W/Co) para resistir el desgaste provocado por las partículas de B₄C. El pin de la herramienta tiene forma troncocónica y su superficie es lisa, siendo su diámetro mínimo de 5 mm y máximo 7,28 mm, con una longitud de pin 6,8 mm, y el hombro de la herramienta tiene una superficie cóncava. Los parámetros de soldadura utilizados fueron: velocidad de rotación de 1300 rpm, velocidad de avance de 100 mm/min, ángulo de inclinación de 3°, sentido de giro de la herramienta antihorario y modo de control de posición (esfuerzo de forja de 3 kN).

Todas las muestras se prepararon de igual modo siendo la etapa final de pulido, realizada en un disco de lana con abrasivo de sílice coloidal de 0,04 μ m, la de mayor importancia para proceder al análisis por EBSD, ya que esta técnica requiere un alto grado de preparación superficial [2]. Las medidas de dureza se llevaron a cabo mediante el ensayo de dureza Vickers. Por último, los ensayos de desgaste se realizaron en un tribómetro con configuración "pin-on-disk" bajo carga de 5 N.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Caracterización microestructural del material base

La caracterización microestructural del MB muestra la presencia de gran cantidad de partículas de B_4C , de distintos tamaños y forma irregular, distribuidas de forma diferente en función de la sección analizada. La figura 1 muestra micrografías del MB,



donde se observa que, en las muestras obtenidas de la superficie de las chapas, la distribución de las partículas es menos homogénea que en la sección transversal, lo que puede achacarse al proceso de laminación. En las muestras obtenidas de la superficie, el porcentaje medio de superficie ocupada por el B₄C es del 11,6%, el área media de la partícula es de 24,4 μ m² y el diámetro medio (d_m) es de 6,3 μ m; mientras que en la sección trasversal, el porcentaje medio de superficie ocupada por el B₄C es del 13,0%, el área media de partícula es de 20,2 μ m² y el d_m es de 6 μ m [2]. También se aprecia la presencia de numerosos poros, típicos de los materiales PM, y la ausencia de interacción química en la interfase Al-B₄C como consecuencia del proceso de sinterización.



Fig. 1. Micrografías ópticas del MB a 200x; a) superficie y b) sección transversal

3.2. Caracterización del cordón de soldadura

Para la identificación de las diferentes zonas características del cordón de soldadura en FSW, se llevó a cabo el ataque de la muestra con NaOH al 20% [3]. En la figura 2 se muestra una macrografía en la cual no se aprecian claramente las diferentes zonas características de este tipo de soldadura. Un examen detallado a más aumentos tampoco permite diferenciar estas zonas, ya que la distribución de las partículas no cambia mucho entre la zona batida (nugget), y las zonas afectada termo-mecánicamente (ZATM) y afectada térmicamente (ZAT). A pesar de ello, en la figura se presenta una localización aproximada de dichas zonas en base a su ubicación más habitual.



Fig. 2. Zonas de la soldadura

Los defectos que aparecen en algunas zonas del cordón son el efecto túnel, fisuras y descuelgues de material. A diferencia de lo que suele ser habitual en FSW, en este cordón el efecto túnel se encuentra en el lado de retroceso, siendo lo normal que esté en el lado de avance. Los principales motivos de este defecto son una insuficiente presión de la herramienta sobre las piezas o una velocidad de avance demasiado elevada.



Los resultados de la cuantificación de las partículas en el nugget son: el porcentaje medio de superficie ocupada por el B_4C es del 15%; el área media de la partícula es de 23,0 μ m²; y el d_m es 5,3 μ m. Dichos valores se aproximan a los obtenidos en la sección transversal del MB. Se puede concluir que el proceso de FSW no ha tenido un gran efecto en cuanto a la distribución de las partículas, pero si se aprecian en las imágenes analizadas que hay un mayor número de partículas pequeñas, seguramente son partículas rotas provocadas por el efecto de batido de la herramienta.

3.3. Determinación del tamaño de grano mediante EBSD

El análisis de la muestra por EBSD se realizó usando un SEM equipado con una pantalla de fósforo y una cámara CCD. Los mapas obtenidos se construyen a partir de los patrones de Kikuchi. El tamaño de paso en el MB fue de 0,2 μ m y 0,05 μ m en el nugget. En el presente estudio solo se ha seleccionado la matriz de Al para la indexación, ya que la estructura cristalina del B₄C es compleja, y dificulta el estudio [2]. Se consideró como límite de grano un ángulo de desorientación mayor a 10° y como subgrano un ángulo comprendido entre 5° y 10°. La figura 3 muestra mapas del tamaño de grano (líneas gruesas) solapados al de figuras de polos inversa (IPF) representados por tonos de gris. Los mapas de figuras de polo inversas nos indican la orientación cristalina de cada uno de los granos analizados. En el MB (fig. 3.a) la tasa de éxito fue del 85%, este valor no se considera muy alto en relación a la calidad de imagen. Sin embargo, en la zona batida (fig. 3.b) la tasa de éxito fue mayor llegando al 95%, como consecuencia de un menor número de partículas de B₄C en la imagen analizada.

El análisis de las imágenes muestra un refinamiento del tamaño de grano en la zona batida en comparación con el MB. El tamaño medio de grano en el MB es de 1,0 µm, mientras que en la zona batida es de 0,7 µm. En el MB se observa la existencia de dos tamaños de grano bastante diferenciados; el 64% de los granos presenta un valor de diámetro medio (D_m) inferior a 1 µm, y un 36% un valor de D_m > 1 µm. Sin embargo, en la zona batida el 82% de los granos presenta un D_m < 1 µm, y solo un 18% superan este valor (D_m >1µm). Este refinamiento de la estructura del grano se debe a la gran deformación plástica que junto con el aumento de temperatura producidos por el proceso de fricción batida, causan una recristalización dinámica del material.



Fig. 3. Mapa del tamaño de grano solapado al de IPF, 3000x; a) MB y b) Nugget


3.4. PROPIEDADES MECÁNICAS

3.4.1. Determinación de los valores de dureza

Se ha determinado la dureza tanto en superficie como en la sección transversal del cordón de soldadura. La escala utilizada es la Vickers, aplicando una carga de 1 kg. La figura 4 muestra los resultados obtenidos de los perfiles de dureza realizados a lo largo de la sección transversal de la unión soldada, donde la línea oscura corresponde a los valores obtenidos en la zona superior, y la línea clara a la zona inferior. Además se ha realizado un tercer barrido de durezas en la dirección perpendicular a los anteriores, en el centro del cordón. En resumen, las durezas medias obtenidas en el MB son: 44 HV en la zona superficial y 45 HV en la sección transversal. En relación al cordón, como ya se ha apuntado anteriormente, no se llega a distinguir con claridad las diferentes zonas características de esta soldadura (ZAT, ZATM y nugget), por lo que se ha calculado un valor medio de toda la zona central del cordón (nugget), y un valor de 46 HV en la superficie del cordón. El aumento de la dureza en la zona soldada, puede atribuirse a la disminución del tamaño de grano, y a la mayor cantidad de partículas de menor tamaño consecuencia de la fractura de los B₄C durante el proceso de FSW.



Fig. 4. Perfil de dureza en la sección transversal del cordón de soldadura

3.5. DETERMINACIÓN DE PROPIEDADES TRIBOLÓGICAS

Los ensayos de desgaste se han realizado mediante un tribómetro con configuración "pin-on-disk", con una bola de alúmina de 4 mm de diámetro, carga de 5 N, radio de huella de 3 mm, velocidad angular de 200 rpm y distancia de deslizamiento de 500 m.

3.5.1. Determinación del coeficiente de desgaste

En la figura 5 se muestra una gráfica comparativa del coeficiente de fricción entre el MB y el cordón, donde el eje de ordenadas de la izquierda corresponde al MB y el de la derecha al cordón. Estos resultados muestran un ligero aumento del coeficiente de fricción en el cordón (0,62) con respecto al MB (0,58). En ambos casos la evolución del coeficiente de fricción es la misma. Se observa una primera etapa (200 m en el MB y 250 m en el cordón), donde aparecen fluctuaciones significativas del coeficiente de fricción que se producen conjuntamente al desprendimiento de gran cantidad de partículas de material de color oscuro, siendo la mayor parte de ellas de B_4C . Este arranque de las partículas es indicativo de un mecanismo de desgaste fundamentalmente abrasivo. También se observa que el valor de esta fluctuaciones es algo menor en el cordón que en el MB, lo que puede achacarse a una mayor dureza en esta zona. En una segunda etapa, caracterizada por la estabilización del coeficiente de fricción, el desprendimiento de partículas es menor. Por otro lado, la observación de las huellas de



desgaste al final del ensayo muestra que la superficie del surco está cubierta en gran medida por partículas de desgaste (debris) que son aplastadas durante el paso del pin, formando una nueva superficie de desgaste. Ambos efectos indican que en esta etapa el mecanismo de desgaste predominante ha sido el adhesivo [4].



Fig. 5. Coeficiente de fricción del MB y del cordón

3.5.2. Tasa de desgaste

La tasa de desgaste en la superficie del cordón $(1,15 \cdot 10^{-3} \text{ mm}^3/\text{N}\cdot\text{m})$ es ligeramente inferior a la obtenida en la superficie del MB $(1,27 \cdot 10^{-3} \text{ mm}^3/\text{N}\cdot\text{m})$; sin embargo, sí existen diferencias reseñables en la morfología de las huellas de desgaste. En el cordón la huella presenta una profundidad de 154,4 µm y un ancho de 1578,7 µm, mientras que en el MB la profundidad de 166,5 µm y el ancho de 1579,4 µm. Por consiguiente, debido a la mayor dureza en el cordón se produce una huella menos profunda y ligeramente menos ancha que en el MB que experimenta mayor deformación plástica.

4. CONCLUSIONES

1. FSW ha demostrado ser una técnica adecuada para la unión de MCMM de base aluminio reforzado con partículas cerámicas de B_4C .

2. El proceso de FSW no afecta de manera significativa a la distribución de las partículas de refuerzo, pero produce un efecto de rotura que reduce su tamaño.

3. La disminución del tamaño de grano en la zona batida consecuencia de la recristalización dinámica de la matriz contribuye, junto con la rotura de partículas, al aumento de dureza obtenido en el cordón que es un 25% superior al MB, y a la mejora de las propiedades tribológicas como indica la tasa de desgaste obtenida en el cordón cuyo valor es un 9% superior al MB.

REFERENCIAS

- 1. MISHRA, R.S. MA, Z.Y. (2005). Friction stir welding and processing. *Mater. Sci. Eng.*, *50*, *pp. 1-78*.
- 2. GUO, J. AMIRA, S. GOUGEON, P. CHEN, X. G. (2011). Effect of the surface preparation techniques on the EBSD analysis of a friction stir welded AA1100-B₄C metal matrix composite. *Materials Characterization 62, pp. 865-877.*
- 3. SHI, C.J., ZHANG, Z. and CHEN, X. G. (2012). Characterisation of Al-B₄C composite microstructures and their effect on fluidity. *Canadian Metallurgical Quarterly 51. pp. 462-470.*
- 4. ALIZADEH, A. AND TAHERI-NASSAJ, E. (2011). Wear Behavior of Nanostructured Al and Al-B₄C Nanocomposites produces by Mechanical Milling and Hot Extrusion. *Tribol Lett, 44, pp. 59–66.*



Recubrimientos Al-SiCp sobre ZE41 mediante Láser Cladding.

M.D. Escalera, A. Riquelme, P. Rodrigo, J. Rams

Departamento de Matemática Aplicada, Ciencia e Ingeniería de Materiales y Tecnología Electrónica, Universidad Rey Juan Carlos, España.

dolores.escalera@urjc.es

RESUMEN

En este trabajo se estudia la fabricación de recubrimientos de material compuesto de matriz metálica de aluminio sobre magnesio ZE41 mediante la técnica del láser cladding y se analizan microestructuralmente los recubrimientos obtenidos. La fabricación del recubrimiento Al/SiCp sobre magnesio da lugar a la formación de intermetálicos de magnesio, debido a la mezcla de la matriz de aluminio y el sustrato de magnesio en el baño fundido. Estos intermetálicos aumentan la dureza de dicho material compuesto. Sin embargo la mezcla de aluminio y magnesio en recubrimientos de gran extensión no es lo suficientemente homogénea de manera que se forman lagunas con ausencia de magnesio en las que se observan Al₃C₄, productos de la reactividad entre las partículas de SiC y el aluminio fundido a alta temperatura. Por otro lado, los materiales compuestos de Mg/SiCp sin aluminio tienen una baja resistencia a la corrosión y pobre resistencia interfacial. Por lo que se añaden diferentes elementos aleantes (silicio y titanio) a la matriz del material compuesto que consiguen evitar la reactividad entre el aluminio fundido y las partículas de SiC, si bien la formación de otros intermetálicos no consiguen aumentar la dureza de los recubrimientos.

PALABRAS CLAVE: Aluminio, magnesio, carburo de silicio, silicio, titanio, refuerzo, propiedades mecánicas, nanodureza.

1. INTRODUCCIÓN

La técnica de plaqueado láser (*laser cladding*) es un proceso de fabricación eficaz para la obtención de recubrimientos de material compuesto, ya que comparado con otros métodos de fabricación convencionales, como son la proyección térmica o la soldadura por arco, las capas superficiales obtenidas tienen mejores propiedades mecánicas, baja dilución, buena unión metalurgia y pocos defectos metalúrgicos [1].

Las aleaciones de magnesio han recibido especial atención debido a su bajo peso específico lo que les hace interesante para aplicaciones en el sector transportes. Sin embargo, el uso de aleaciones de magnesio está limitado por sus bajas propiedades superficiales. La modificación de las propiedades superficiales de estas aleaciones podría aumentar las aplicaciones en las que pueden ser utilizados [2-4].

Los materiales compuestos de matriz de aluminio reforzados con partículas cerámicas



presentan una buena combinación de sus elevadas propiedades tribológicas sin sacrificar la resistencia a la corrosión de las aleaciones de aluminio [5-6]. Las partículas de SiC, B_4C , $Al_2O_3 v$ TiC son excelentes materiales de refuerzo debido a sus alta dureza v estabilidad química, sin embargo, los carburos, en particular los SiCp (partículas de SiC) a altas temperaturas tienen a reaccionar en el aluminio fundido y formar Al₄C₃, el cual tienen carácter higroscópico [7-9].

$$Al_{(l)} + 3SiC_{(s)} \rightarrow Al_4C_{3(s)} + 3Si$$
(1)

Los recubrimientos de Al/SiCp sobre aleaciones de magnesio generan la formación de intermetálicos de magnesio, debido a la mezcla de la matriz de aluminio y el sustrato de magnesio en el baño fundido. Estos intermetálicos aumentan la dureza de dicho material compuesto. Por otro lado, los materiales compuestos de Mg/SiCp sin aluminio tienen una baja resistencia a la corrosión y pobre resistencia interfacial [9].

En este trabajo de investigación se realizan recubrimientos Al/SiCp mediante la técnica de Laser Cladding sobre aleaciones de magnesio ZE41. Se estudia el efecto de añadir diferentes elementos aleantes (silicio y titanio) a la matriz del material compuesto, en la inhibición de la reacción de formación de carburos de aluminio, analizando la microestructura y propiedades superficiales del material compuesto.

2. MÉTODO EXPERIMENTAL

Se realizan recubrimientos de material compuesto Al-SiCp sobre una aleación de magnesio Ze41 (composición en tabla 1). Los sustratos de tamaño 45 x 45 x 10 mm³ fueron previamente atacados químicamente en H₂SO₄ 10%v. a 25°C durante 5s.

Se fabricaron 3 materiales compuestos Al12%Si-30%SiCp: (1) Al40%Si-30%SiC, (2) Al12%Si-20% SiC-20%Ti. Los materiales compuestos fueron aportados en polvo (características en tabla 2) y mezclados en molino de bolas durante 5 horas.

Tabla 1. Características del material utilizado			
	ZE41		
(% p.)	4.09Zn; 1.68tierras raras (Pr + Nd + L + Ce); 0.68 Zr; 0.6 O; 0.03 Mn y		
	balance Mg		

Tabla 2. Características del material utilizado				
SiC	Al12%Si	Si	Ti	
Navarro S.A F-360	Metco 52C-NS	Alfa Aesar	Alfa Aesar	
Pureza: 99.7%	Pureza: 99.9%	Pureza: 99.5%	Pureza: 99.5%	
D50 : 26.2 µm	D50: 71 µm	D50 : 44 µm	D50 : 74 µm	
ρ: 2-2.25 g cm ⁻³	ρ: 2.7 g cm ⁻³	ρ: 2.33 g cm ⁻³	ρ: 1.6-2.1 g·cm ⁻³	



Tabla 3. Parámetros utilizados en el proceso de láser cladding				
Potencia (W)	Velocidad (mm/s)	Foco del haz láser (mm)	Espaciado entre pasadas haz láser (mm)	Caudal alimentación de polvo (g/min)
650	17	0	0.7	3

En el proceso de láser cladding se utilizó un láser de diodo de alta potencia (1300W) (ROFIN DL013S) con longitud de onda entre 808 y 940nm, cabezal coaxial Fraunhofer IWS COAX 8 y control de temperatura mediante plato calefactor. El foco del polvo se encuentra a 13mm por debajo del cabezal. Se utilizó Ar como gas protector (4.5atm y $0.05 \ 1 \cdot s^{-1}$). Los parámetros utilizados se muestran en la tabla 3.

Los recubrimientos obtenidos se analizaron mediante microscopio óptico (MO), microscopio electrónico de barrido (SEM) y dispersión de rayos X (EDX). Se realizaron test de microdureza Vickers y nanoindentación (cargas 1gf y 0,5gf durante 15 y 10s respectivamente).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Microestructura del recubrimiento.

La Fig. 1 muestra un recubrimiento de material compuesto AlSiCp sobre ZE41. Se observa una interacara sustrato-recubrimiento libre de huecos y poros (Fig 1.a) ya que el magnesio incrementa la soldabilidad entre el sustrato y el recubrimiento. Se observan zonas ricas en magnesio en los recubrimientos (Fig 1.b). La zona del baño fundido funciona como una zona de difusión principalmente generada por fuerzas de Marangoni, Bouyancy y fuerzas de impacto. Las fuerzas de Marangoni pueden producir flujos de subida desde el centro del baño fundido o en las paredes del baño fundido. Las fuerzas de Bouyancy pueden producir que los materiales de las zonas más frías fluyan hacia el interior del baño fundido. Durante el proceso de laser cladding los gradientes de temperatura son muy altos, así que las paredes del baño fundido son las zonas más frías. Entonces, el sustrato de magnesio es arrastrado desde las paredes hacia el interior del baño fundido, y entonces, esta fracción de magnesio es arrastrada hacia el recubrimiento. Esto causa la mezcla del magnesio del sustrato y el aluminio de la matriz del recubrimiento.

La microstructura del recubrimiento está formada por partículas de SiC, dendritas de Mg₂Si e intermetálicos Mg-Al en una matriz de aluminio y silicio eutéctico (ya que la aleación de aluminio usada como matriz esta aleada al 12%Si). Sin embargo, la mezcla de aluminio y magnesio no es lo suficientemente homogénea de manera que se forman lagunas con ausencia de magnesio en las que se observa Al_3C_4 (Fig. 1.c), producto de la reactividad entre las partículas de SiC y el aluminio fundido a alta temperatura.

La figura 2 muestra un recubrimiento de Al-SiCp con mayor contenido en silicio (40%p). La adicción de Si a la matriz de Al desfavorece termodinámicamente la reacción Al-SiC durante el procesado del material [7]. Cuando el contenido en silicio aumenta hasta un 40%p. las agujas de Al_4C_3 desaparecen totalmente. Se observan dendritas de Mg-Al e intermetálicos de magnesio en el recubrimiento (Fig 2.b)





Fig. 1. Sección transversal de recubrimiento Al-SiCp sobre Ze41; a) Intercara sustrato-recubrimiento; b) detalle recubrimiento; c) detalle zona con agujas Al_4C_3 .



Fig. 2. a) Sección transversal de recubrimientos Al40wt.%Si/30wt.%SiC; b) detalle del recubrimiento.

La Fig. 3.a y b muestra un recubrimiento formado a partir de partículas Al12%pSi-SiC-Ti. Se inhibe totalmente la formación de Al_4C_3 . El Ti en las cercanías de las partículas de SiC reacciona tanto con el Si como con el C formando TiC y TiSi₂. Por otro lado el Ti reacciona con el aluminio fundido formando grandes placas de Ti₃Al, que presentan un gradiente de concentraciones.





Fig. 3. a) Sección transversal de recubrimientos Al40wt.%Si/30wt.%SiC; b) detalle del recubrimiento.

3.2. Dureza de los recubrimientos.

La Fig. 4 muestra los valores de microdureza Vickers de los diferentes recubrimientos. En el caso de Al/SiC se observan dos zonas en la microestructura, zona con agujas de Al₄C₃ y zona con particulas de SiC. La zona con agujas es más blanda que la zona de partículas, ya que la primera zona se encuentra debilitada por la formación de las agujas de Al₄C₃. En el caso de Al-SiC-Si el magnesio presente en la matriz como dendritas de Mg-Al,no deja crecer las particulas de silicio, lo que hace que si bien no se tienen agujas de Al₄C₃, la dureza no aumenta demasiado en comparacion con el material compuesto inicial. En el caso de Al-SiC-Ti, las placas de Al₂Ti disminuyen la dureza pero las partículas de TiC y Ti₂Si la aumentan, por lo que se obtienen medidas de dureza similares a los recubrimientos anteriores.



Fig. 4. Variación de la microdureza (HV0,2)en función del tipo de recubrimiento.



3. CONCLUSIONES

La microestructura de los recubrimientos Al12%Si-SiCp sobre ZE41 se caracterizan por la presencia de partículas de SiC en una matriz de Al, Si eutéctico y Mg procedente del sustrato. Se observa la presencia de Al_4C_3 y Si primario en los recubrimientos reforzados sólo con SiCp. El Al_4C_3 tiene tendencia a la hidratación con la humedad ambiental, formándose el AlOH, de mayor volumen, disminuyendo la resistencia interfacial del material compuesto. La adicción de elementos aleantes a la matriz del material compuesto (40% Si y 20% Ti) aunque no aumenta la dureza global del recubrimiento, sí inhibe la formación de Al_4C_3 eliminando el problema que lleva asociado la formación de este compuesto.

AGRADECIMIENTOS

Se agradece el soporte económico al Ministerio de Economía y Competitividad (MEC 30013/0020/001) y a la Universidad Rey Juan Carlos.

REFERENCIAS

- 1. M. ZHONG, W. LIU. (2010) Laser surface cladding: the state of the art and challenges. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part C: Journal of Mechanical Engineering Science.* 224 (5) pp1041-1060.
- 2. B.L. MORDIKE, T. EBERT. (2001). Magnesium Properties Applications Potential. *Materials Science and Engineering A302. pp37–45.*
- P. RODRIGO, M. CAMPO, B. TORRES, M.D. ESCALERA, E. OTERO, J. RAMS. (2009). Microstructure and wear resistance of Al–SiC composites coatings on ZE41 magnesium alloy. *Applied Surface Science*. 255, 22, pp 9174–918
- 4. M. PARCO, L. ZHAO, J. ZWICK, K. BOBZIN, W. LUNGSCHEIDER. (2006). Investigation of HVOF spraying on magnesium alloy. *Surface and Coatings Technology. 201 pp 3269–327.*
- 5. J.A HOOKER Y, P.J. DOORBAR. (2000). Metal matrix composites for aeroengines. *Journal of Materials Science & Technology*. 16 pp 725–731.
- 6. F.H. FROES. (1994). Advanced metals for aerospace and automotive use. *Materials Science and Engineering: A 184 pp 119–133*.
- A. UREÑA, P. RODRIGO, L. GIL, M.D. ESCALERA, J.L. BALDONEDO. (2001). Interfacial reactions in an AI-Cu-Mg(2009) /SiCw composite during liquid processing. Part I. Casting. *Journal of Materials Scienc.* 36 pp 419–428.
- 8. M. SHOROWORDI, T. LAOUIP, A.S.M.A. HASEEB, J.P. CELIS, L. FROYEN. (2003). Microstructure and interface characteristics of B4C, SiC and Al2O3 reinforced Al matrix composites: a comparative study. *Journal of Materials Processing Technology*. *142* pp738–743.
- B.J. ZHENG, X.M. CHEN, J.S. LIAN. (2010). Microstructure and wear property of laser cladding Al+SiC powders on AZ91D magnesium alloy. *Optics and Laser in Engineering. 48 pp 526-532.*



Microestructura y resistencia superficial de recubrimientos Al-SiCp sobre AA6082

A. Riquelme, P. Rodrigo, M.D. Escalera, J. Rams

Departamento de Matemática Aplicada, Ciencia e Ingeniería de Materiales y Tecnología Electrónica, Universidad Rey Juan Carlos, España.

ainhoa.riquelme@urjc.es

RESUMEN

Los materiales compuestos de matriz de aluminio reforzados con partículas de SiC son materiales de referencia debido a sus propiedades mecánicas. Se han utilizado con éxito recubrimientos de dicho material compuesto sobre aleaciones de aluminio para mejorar sus propiedades superficiales y resistencia a la corrosión sin perder su baja densidad. Sin embargo a elevadas temperaturas la reactividad entre el aluminio fundido y las partículas de refuerzo aumenta y dan lugar a la formación de Al_3C_4 . Esta reacción debe evitarse debido al carácter higroscópico del Al_3C_4 .

En el presente trabajo de investigación se lleva a cabo dos estrategias principales para resolver el problema de reactividad entre el aluminio y las partículas de SiC cuando se utiliza la técnica de láser cladding. La primera estrategia consiste en el empleo de recubrimientos cerámicos sobre las partículas de SiC, de manera que prevengan el contacto entre las partículas de SiC con el aluminio fundido. Estos recubrimientos protectores pueden fabricarse mediante oxidación directa o vía sol-gel. Sin embargo estas capas protectoras no son lo sufrientemente resistentes para evitar la formación de Al_4C_3 La segunda estrategia consiste en la adicción de aleantes a la matriz de aluminio del material compuesto, de manera que eviten la reacción. Añadir silicio a la matriz de aluminio reduce la formación de carburos de aluminio y evita la reducción de SiC. El aluminio aleado al 12%p en silicio es la aleación más frecuentemente utilizada para resolver este problema. Sin embargo, los choques térmicos tan elevados a los que se enfrenta el proceso de láser cladding hacen necesario aumentar hasta un 40%p el contenido en Si para inhibir en su totalidad la formación de Al_4C_3 Por otro lado, la adicción de titanio inhibe la formación de Al₄C₃, ya que la formación de otros compuestos como TiC, TiS₂ y TiAl₃ se ve termodinámicamente favorecida. Se estudian las propiedades tribológicas de dichos recubrimientos. Los Al_4C_3 fragilizan el recubrimiento disminuyendo su dureza. La adicción de Si y Ti aumenta la dureza de los recubrimientos. Un aumento de la dureza conlleva una disminución de la pérdida de masa durante los ensayos de desgaste así como una disminución del valor del coeficiente de fricción.

PALABRAS CLAVE: Aluminio, carburo de silicio, sol-gel, refuerzo, propiedades mecánicas.



1. INTRODUCCIÓN

El uso de recubrimientos superficiales es una de las estrategias más efectivas en la protección de los materiales contra la corrosión y la mejora de su resistencia superficial. Existen numerosos tratamientos superficiales utilizados en la fabricación de recubrimientos Al-SiCp sobre aleaciones de aluminio. Sin embargo, los requerimientos del mercado en la industria del transporte de hoy en día obligan a la adquisición de nuevos métodos de trabajo. El plaqueado láser (*láser cladding*) es un método alternativo de fabricación de recubrimientos de material compuesto que ofrece ventajas con respecto a los métodos tradicionales como por ejemplo el uso de un láser como fuente de energía lo que le permite fabricar recubrimientos de diferente geometría sin restricciones, mínima dilución y distorsión térmica y mejor calidad superficial [1-3].

Los materiales compuestos de matriz de aluminio reforzados con partículas cerámicas como son los Al-SiCp han sido muy estudiados debido a sus propiedades tribológicas. La reactividad de las partículas de SiC con la matriz de aluminio a elevadas temperaturas y que da origen a la formación de carburos de aluminio frágiles ha sido extensamente estudiada [4,5].

$$Al_{(l)} + 3SiC_{(s)} \rightarrow Al_4C_{3(s)} + 3Si$$
(1)

El proceso de láser cladding se desarrolla a elevadas temperaturas seguidas de enfriamientos muy rápidos, lo que origina la formación de dichos carburos. Se llevan a cabo dos estrategias principales en la resolución de dicho problema. El primer método empleado es el uso de recubrimientos cerámicos sobre las partículas de SiC para prevenir su contacto con el aluminio fundido de la matriz. Dichos recubrimientos pueden ser obtenidos mediante técnicas sol-gel, oxidación directa o mediante ambas técnicas usadas consecutivamente [6-9]. El segundo método consiste en añadir elementos aleantes en la matriz del material compuesto que eviten la formación de Al₄C₃. La adicción de silicio a la matriz de aluminio reduce la velocidad de reacción entre el aluminio aleado al 12% p con silicio es usado muy frecuentemente como matriz. Por otro lado, la adicción de titanio inhibe la formación de Al₄C₃, ya que la formación de otros compuestos como TiC, TiSi₂ y aluminuros de titanio se ve termodinámicamente favorecida [9,10].

En el presente trabajo se estudia la producción de diferentes recubrimientos Al-SiCp sobre aleaciones de aluminio AA6082. Se investiga el efecto del uso de recubrimientos protectores sobre las partículas de refuerzo y el efecto de la adicción de silicio y titanio como aleantes a la matriz del material compuesto. Se evalúan dichos recubrimientos microestructuralmente y además se estudia su micro y nanodureza.

2. MÉTODO EXPERIMENTAL

Como sustrato de los recubrimientos de material compuesto se empleó la aleación de aluminio AA6082 T6 cuya composición se recoge en la tabla 1. Los sustratos se prepararon con un tamaño de 30 x 30 x 5 mm³ y fueron previamente atacados químicamente en NaOH 10% p. a 25°C



Para la realización del recubrimiento los materiales compuestos fueron aportados en polvo (características en tabla 2) y mezclados en molino de bolas durante 5h. Se fabricaron 6 materiales compuestos Al-SiCp distintos: (1) Al12%Si–30%SiC (recepción), (2) Al12%Si–30% SiC oxidadas a 1200 °C, (3) Al12%Si–30%SiC sol-gel con tratamiento térmico a 725 °C descrito en J. Rams et al. [6], (4) Al12%Si–30%SiC dúplex (oxidación a 1200 °C y posterior tratamiento sol-gel a 725°C), (5) Al12%Si–30%SiC + Sip (hasta 40%Si). (6) Al12% Si-20%SiC -20% Ti.

Tabla 2. Características del material utilizado

SiC	Al12%Si	Si	Ti
Navarro S.A F-360	Metco 52C-NS	Alfa Aesar	Alfa Aesar
Pureza: 99.7%	Pureza: 99.9%	Pureza: 99.5%	Pureza: 99.5%
D50 : 26.2 μm	D50: 71 μm	D50 : 44 μm	D50 : 74 µm
ρ: 2-2.25 g·cm ⁻³	ρ: 2.7 g cm ⁻³	$\rho: 2.33 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$	ρ: 1.6-2.1 g·cm ⁻³

En el proceso de láser cladding se utilizó un láser de diodo de alta potencia (1300W) (ROFIN DL013S) con longitud de onda entre 808 y 940nm, cabezal coaxial Fraunhofer IWS COAX 8 y control de temperatura mediante plato calefactor. El foco del polvo se encuentra a 13mm por debajo del cabezal. Se utilizó Ar como gas protector (4.5atm y $0.05 \ ls^{-1}$). Los parámetros láser utilizados se muestran en la tabla 3.

Tabla 3. Parametros utilizados en el proceso de laser cladding						
Material	Potencia (W)	Velocidad (mm/s)	Foco del haz láser (mm)	Espaciado entre pasadas haz láser (mm)	Caudal alimenta ción de polvo (g/min)	
Al-SiC (recepción, y partículas recubiertas)	1000	15	0	0.7	3	
Al-SiC-Si	1000	10	5	0.7	3.5	
Al-SiC-Ti	1000	10	5	0.7	3.5	

Los recubrimientos obtenidos se analizaron mediante microscopio óptico (MO), microscopio electrónico de barrido (SEM) y dispersión de rayos X (EDX). Se realizaron ensayos de microdureza Vickers y nanoindentación (cargas 1gf y 0,5gf durante 15 y 10s respectivamente) y ensayos de desgaste (método *pin-on-disc*) utilizando un pin de acero esférico de 4mm de diámetro, carga 10N, diámetro de la huella 5mm y velocidad de 200r.p.m. para un recorrido total de 150m.



3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Microestructura del recubrimiento.

La Fig. 1 muestra las diferentes microestructuras de los recubrimientos obtenidos por láser cladding usando diferente tipo de recubrimiento en las partículas de refuerzo: con tratamiento sol-gel (fig. 1 a), con tratamiento de oxidación (fig. 1b) y con tratamiento dúplex (fig.1c). En todos los casos, el recubrimiento no es lo suficientemente protector y se forman agujas de Al₄C₃. Se observa silicio eutéctico ya que la aleación de aluminio usada como matriz esta aleada al 12% Si. Los recubrimientos con partículas SiC sol-gel y dúplex muestran un descenso significativo de Al₄C₃ en comparación con el recubrimiento con partículas SiC oxidadas. El recubrimiento sol-gel es amorfo [6]. Las capas cristalinas pueden tener mayor tendencia a romper cuando están sometidas a choques térmicos durante el proceso de laser cladding lo que propiciaría una mayor reactividad interfacial.



Fig. 1. Sección transversal de recubrimientos Al-SiCp sobre AA6082. a) SiC recubierto mediante técnica sol-gel. b) SiC oxidado. c) SiC con tratamiento dúplex.

La adicción de Si a la matriz de Al desfavorece termodinámicamente la reacción Al-SiC durante el procesado del material [11]. Según N. Han et al. [10] el porcentaje necesario de Si para inhibir la formación de Al₄C₃ en procesos de colada aumenta desde un 8.4% a 607°C hasta un 12.8% a 827°C. Sin embargo, el contenido de Si requerido en el caso de procesado mediante láser cladding es mayor porque la velocidad del proceso es mucho más rápida. La Fig. 2. a muestra un recubrimiento con un contenido en silicio del 25% p. El contenido en agujas de Al₄C₃ disminuye notablemente en comparación con los recubrimientos con partículas con capa protectora. Cuando el contenido en silicio aumenta hasta un 40% p. las agujas de Al₄C₃ desaparecen totalmente.



Fig. 2. Sección transversal de recubrimientos. a) Al25wt.%Si/30wt.%SiC. b) Al40wt.%Si/30wt.%SiC. c) Al12%Si-30%SiCp-20%Ti.



El Titanio, formando parte del material compuesto Al/SiCp, tiene un papel activo en la inhibición de la formación del Al₄C₃. La Fig. 2.c muestra un recubrimiento formado a partir de partículas Al12%Si-SiC-Ti. Se inhibe totalmente la formación de Al₄C₃. El Ti en las cercanías de las partículas de SiC reacciona tanto con el Si como con el C formando TiC y TiSi₂, los cuales si bien disminuyen la cantidad de refuerzo en el material compuesto son menos perjudiciales que los de Al₄C₃. Por otro lado, el Ti reacciona con el aluminio de la matriz formando grandes placas de Ti₃Al. Los procesos de láser Cladding se desarrollan a elevada temperatura, seguidas de un enfriamiento rápido, siendo la temperatura máxima la variable principal que define el tipo y volumen de precipitados formados [10].

3.2. Propiedades tribológicas de los recubrimientos.

La Fig. 3 a y b, muestra los valores de microdureza de los diferentes recubrimientos, pérdida de masa y coeficiente de fricción respectivamente. En los recubrimientos Al/SiC, tanto en los recubrimientos con partículas de SiC recubiertas con película protectora como los que tienen partículas de SiC sin recubrir, los Al₄C₃ que se forman, fragilizan el recubrimiento. Los recubrimientos con Al/SiC+Ti y Al/SiC+Si tienen durezas más elevadas debido a la formación de fases duras secundarias durante la fabricación del recubrimiento, tal como ya se ha comentado. Se observa mucha dispersión de datos debido al carácter heterogéneo de los recubrimientos.

En el caso de Al/SiC se observan dos zonas en la microestructura, zona con agujas de Al_4C_3 y zona con particulas de SiC. La zona con agujas es mas blanda que la zona de particulas, ya que la primera zona se encuentra debilitada por las agujas de Al_4C_3 . En el caso de Al-SiC-Si la gran cantidad de particulas de Si y la ausencia de Al_4C_3 aumenta considerablemente la dureza. En el caso de Al-SiC-Ti, se obtiene una dureza intermedia entre los recubrimientos Al-SiC y Al-SiC-Si. Un aumento de la dureza del material conlleva una disminución de la pérdida de masa durante los ensayos de desgaste así como una disminución del valor del coeficiente de fricción.



Fig. 3. Microdureza (HV0,2). a) Variación de la microdureza en función del tipo de recubrimiento. b) Pérdida de masa y coeficiente de fricción en función del tipo de recubrimiento.



3. CONCLUSIONES

La microestructura de los recubrimientos Al12%Si-SiCp sobre AA6082 se caracterizan por la presencia de partículas de SiC en una matriz de Al y Si eutéctico. Se observa la presencia de Al₄C₃ y Si primario. Las capas protectoras sobre las partículas de SiC obtenidas por métodos sol-gel, oxidación y dúplex, aunque la disminuyen no evitan totalmente la formación de Al₄C₃. La adicción de elementos aleantes a la matriz del material compuesto (40%p Si y 20%p Ti) inhibe la formación de Al₄C₃, consiguiendo aumentar la dureza del recubrimiento y disminuyendo el valor de su coeficiente de fricción.

AGRADECIMIENTOS

Se agradece el soporte económico al Ministerio de Economía y Competitividad (MEC 30013/0020/001) y a la Universidad Rey Juan Carlos.

REFERENCIAS

- 1. B. TORRES, M.A. GARRIDO, A.RICO, P. RODRIGO, M. CAMPO, J. RAMS. (2010). Wear behaviour of thermal spray Al/SiCp coatings. *Wear.* 268, pp 828–836.
- H. PODLESAK, T. SCHNICK, L. PAWLOWSKI, S. STEINHÄUSER, B. WIELAGE. (2000). Microscopic study of Al–SiC particulate composites processed by laser shocks., *Surf. Coat. Technol. 124 pp 32–38.*
- 3. L. PAWLOWSKI.(1999). Thick laser coatings: a review. J. Therm. Spray Technol. 8 pp 279–296.
- A. UREÑA, P. RODRIGO, L. GIL, M.D. ESCALERA, J.L. BALDONEDO. (2001). Interfacial reactions in an AI-Cu-Mg (2009)/SiCw composite during liquid processing. Part I. Casting, *J. Mater. Sci.* 36 pp 419–428.
- 5. M. SHOROWORDI, T. LAOUIP, A.S.M.A. HASEEB, J.P. CELIS, L. FROYEN. (2003). Microstructure and interface characteristics of B4C, SiC and Al₂O₃ reinforced Al matrix composites: a comparative study, *J. Mater. Process Technol.* 142 pp738–743.
- J. RAMS, A. UREÑA, M. CAMPO. (2006) Dual layer silica coatings of SiC particle reinforcements in aluminium matrix composites. *Surface & Coatings technology 200* pp 4017-4026.
- N. HAN, G.POLLARD, R. STEVENS. (1992). Microstructural Characterization of Sand Cast Aluminium alloy A356-SiC Particle Metal Matrix Composite. *Materials Science and Technology. 8 pp 52-56.*
- 8. T.J. LIENERT, C.T. LANE, J. E. GOULD. (1993). Selection and Weldeability of Aluminium Matrix Composites. *ASM International*.
- L. DUBORG, D. URSESCU, F. HLAWKA, A. CORNET. (2005). Laser cladding of MMC coatings on aluminium substrate: influence of composition and microstructure on mechanical properties. 258 pp 1745-1754.
- L. XIANG-HONG, Y. YAN-QING, M.ZHI-JUN, L.CUI-XIA, C. YAN, A. YUN-LONG.(2006). Kinetics and mechanism of interfacial reaction in SCS-6 SiC continuos fiber-reinforced Ti-Al intermetallic matrix composites. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China.* 16 pp 77-83.



Fabricación de recubrimientos de Al, AlSi, Al-SiCp y AlSi-SiCp sobre la aleación de magnesio AZ91 por HVOF. Optimización de las variables de proyección y su influencia en el comportamiento a corrosión

B. Torres, A. J. López, S. García-Rodríguez, C. Taltavull, E. Otero, J. Rams

Departamento de Matemática Aplicada, Ciencia e Ingeniería de Materiales y Tecnología Electrónica, Universidad Rey Juan Carlos, España. belen.torres@urjc.es

RESUMEN

Se han fabricado de manera satisfactoria recubrimientos Al, AlSi, AlSiCp y AlSiCp mediante proyección térmica de alta velocidad (HVOF) sobre la aleación de Mg AZ91con un doble objetivo: mejorarle su comportamiento a la corrosión y su resistencia al desgaste. Se ha utilizado el diseño de experimentos Taguchi (DOE) para analizar la influencia de las variables de proyección (% de SiCp incorporado a las mezclas, distancia de proyección, número de capas y velocidad de proyección) en la morfología de los recubrimientos (grado de refuerzo real, porosidad y espesor) y en las propiedades de dureza, adhesión y comportamiento a la corrosión. Los resultados muestran que, utilizando las mismas condiciones de proyección, los recubrimientos fabricados utilizando la matriz de AlSi presentan mayores espesores y menor cantidad de refuerzo incorporado así como mayor dureza y adhesión que los recubrimientos de matriz de Al. Por otro lado, el % de SiCp en la mezcla de proyección y la distancia de proyección son los parámetros más influyentes en la dureza y adhesión de los recubrimientos. Respecto al comportamiento a corrosión, analizado mediante ensayos electroquímicos, se puede concluir que las variables de proyección que más afectan son el espesor y la porosidad.

PALABRAS CLAVE: Recubrimientos, HVOF, Aluminio, Material Compuesto, Corrosión

1. INTRODUCCIÓN

El magnesio es el metal estructural más ligero, lo que junto a su resistencia específica y su gran versatilidad le hacen un material muy interesante para aplicaciones en el sector del transporte y en el sector militar, *Mordike et al* [1]. Siendo su principal inconveniente su baja resistencia a la corrosión y al desgaste. Una de las estrategias más efectivas para mejorar estas propiedades es mediante el uso de recubrimientos. Entre otros el Al y los materiales compuestos de matriz de Al presentan una densidad sólo un 1,5 más que el magnesio y una resistencia a la corrosión mucho mayor que el magnesio. Por otro lado según *Rodrigo et al* [2], si se refuerza el aluminio con SiC se mejora su resistencia al



desgaste sin disminuirle sus propiedades a corrosión y se mantiene su densidad. Algunas de las técnicas de proyección térmica utilizadas para fabricar recubrimientos de Al/SiCp sobre aleaciones de magnesio han sido Oxy-Acetylene Flame Spray, Cold Spray and High Velocity Oxy-Fuel (HVOF). La proyección térmica de baja velocidad es la más sencilla y barata, pero genera recubrimientos con porosidad, *Herman et al* [3]. *Leshchynsky et al* [4] indican que la proyección fría tiene como inconvenientes la rotura de las partículas de refuerzo, la mala unión entre las gotas y la alta porosidad de los recubrimientos generados debido a sus bajas temperaturas. La porosidad de los recubrimientos limita la resistencia a la corrosión, por lo que en estos casos se recurre a post-tratamientos para su reducción, según *Carboneras et al* [5]. La proyección térmica de alta velocidad combina un bajo calor de aporte junto con una alta energía cinética de las partículas proyectadas obteniéndose recubrimientos de baja porosidad sobre recubrimientos de bajo punto de fusión como indica *López et al* [6].

En el presente trabajo se han proyectado recubrimientos de Al, Al11Si, Al/SiCp y Al11Si/SiCp sobre sustratos de AZ91 con el objetivo de determinar la influencia de las variables de proyección (distancia de proyección, número de capas depositadas, grado de refuerzo y velocidad de la pistola) en las características de los recubrimientos (espesor, volumen real de refuerzo y porosidad) y en sus propiedades (adhesión, dureza y comportamiento a corrosión en NaCl). Se han analizado las características de los recubrimientos y sus propiedades utilizado el diseño de experimentos de Taguchi.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1 Materiales

La aleación de magnesio AZ91 utilizada como sustrato fue suministrada por Magnesium Elektron en forma de lingotes y su composición nominal en peso es: 9% Al, 0,67% Zn, 0,23% Mg y el resto Al. Los sustratos se granallaron con corindón de 1 mm, consiguiendo rugosidades medias de 10 μ m, se limpiaron con acetona en un baño de ultrasonidos, y se secaron con aire a presión. El polvo de aluminio de proyección (Flame Spray) tenía un tamaño medio de 20 μ m; el de Al11Si (Sulzer) tenía un tamaño de 50 μ m, con la siguiente composición química en peso: 0,01% Cu; 0,14% Fe; 0,01% Mn; 0,01% Mg; 11,4% Si; 0,01% Zn y el resto Al. Estas matrices se mezclaron con partículas de SiC (Navarro S.A.) de tamaño medio 26 μ m en diferentes proporciones en peso (0, 30 y 50 %) durante una hora en un mezclador rotatorio con bolas de alúmina.

2.2. Condiciones de proyección

El equipo de proyección térmica robotizado (ABB 2400/16) de alta velocidad empleado ha sido Unicoat GLF con pistola DJ2600, de la empresa Sulzer Metco.

Para estudiar la influencia de las variables de proyección en las características de los recubrimientos se ha utilizado el diseño de experimentos de Taguchi, para lo que se han seleccionado cuatro factores (distancia, % peso de SiCp, número de capas y velocidad de desplazamiento de la pistola) y tres niveles (250, 450, 550 mm; 0, 30,50 %; 3, 6, 9 capas; 150, 200, 250 mm s⁻¹). Con estos factores y niveles se ha diseñado una matriz ortogonal de Taguchi L₉ (3⁴) con nueve experimentos para cada matriz empleada. En la la Tabla 1 se presentan las condiciones y la nomenclatura empleada. En todos los casos se utilizó un interlineado de 15 mm y un flujo de $O_2 = 214$ NLPM y de $H_2 = 635$ NLPM.



Coating Denomination			Sprayi	ng conditio	ns	
Condition	Al	Al11Si	Distance (mm)	SiC in feedstock (% vol.)	Layers	Gun speed (mm/s)
C1	Al-C1	Al11Si-C1	350	0	3	150
C2	AI-C2	Al11Si-C2	450	0	6	200
C3	AI-C3	Al11Si-C3	550	0	9	250
C4	Al/30SiC-C4	Al11Si/30SiC-C4	350	30	6	250
C5	AI/30SiC-C5	Al11Si/30SiC-C5	450	30	9	150
C6	AI/30SiC-C6	Al11Si/30SiC-C6	550	30	3	200
C7	AI/50SiC-C7	Al11Si/50SiC-C7	350	50	9	200
C8	AI/50SiC-C8	Al11Si/50SiC-C8	450	50	3	250
C9	AI/50SiC-C9	Al11Si/50SiC-C9	550	50	6	150

Tabla 1.	Condiciones de proyección de los recubrimiento diseñados con el método
	de Taguchi. Nomenclatura de las muestras utilizada en el texto.

2.3. Caracterización de los recubrimientos

La evaluación de los recubrimientos se ha realizado mediante técnicas de caracterización microestructural: MO y SEM (Hitachi S-3400N). Las medidas de porosidad y el grado de refuerzo se realizaron mediante análisis de imagen sobre las secciones transversales. Los ensayos de adhesión de los recubrimientos se realizaron con el equipo Posi Test AT-A (DeFelsko), siguiendo la normativa ASTM D4541-02. La rugosidad de los recubrimientos fue medida con un rugosímetro (SJ-210 Mitutoyo) con una resolución de 0,01 μ m según la norma DIN4776. La medida de la dureza se realizó con un durómetro Vickers Buehler Micromet 2103 utilizando cargas de 500 g (HV0.5). Los ensayos de corrosión se han realizado con un Potenciostato-Galvanostato (Autolab PGStat 30), en solución aireada de NaCl al 3,5%. La polarización ánodica-catódica se realizó a 0,16 mV/s desde -200 mV a +400 mV respecto al E_{corr}. Para el cálculo de Rp (Resistencia a la polarización) se utilizó una polarización de ± 10 mV respecto al E_{corr}.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la figura 1 se muestra una vista del corte transversal de los recubrimientos de Al/SiCp y de Al11/SiCp en las mismas condiciones de proyección (condición C5 de la Tabla 1) donde se pueden observar para las dos matrices unos recubrimientos continuos y homogéneamente depositados sobre el sustrato de Mg.



Fig. 1. Coatings SEM images: a) Al/30SiC-C5 and b) Al11Si/30SiC-C5



En la figura 2 se representa la relación entre las características de los recubrimientos (espesor, %SiCp, porosidad, adhesión y dureza) con los parámetros HVOF (%SiCp en la tolva, distancia de proyección, número de capas y velocidad de desplazamiento de la pistola) utilizando el método de Taguchi. Como se puede observar en la Fig. 2(a) los factores que más afectan al espesor de los recubrimientos son el % de SiC y el número de capas. La cantidad de refuerzo incorporado, Fig. 2(b), aumenta al aumentar el grado de refuerzo en la mezcla no teniendo mucha influencia el resto de parámetros. El parámetro crítico en la disminución de la porosidad de los recubrimientos es el grado de refuerzo debido a que un aumento de este provoca una mayor energía cinética y por tanto una compactación del refuerzo Fig. 2(c). El parámetro más relevante en la adhesión de los recubrimientos, Fig. 2(d) es el % de SiC esto es debido a la alta energía sufrida por el sustrato de Mg cuando se añade SiCp.

Por otra parte, el factor que más afecta a la dureza de los recubrimientos es la distancia de proyección, aumentado ésta cuando disminuye la distancia. Esto es debido a que a menores distancias el polvo llega más caliente y se deforma más sobre el sustrato obteniéndose un recubrimiento más compacto. En el caso de la matriz de Al11Si, la dureza de los recubrimientos es mayor debido a la presencia de Si.



Fig. 2. Taguchi analysis of the effect of: % vol. SiCp; spraying distance; layers and gun speed on a) thickness, b) vol. % SiC, c) porosity and d) adhesion strength.

La resistencia a la corrosión de los recubrimientos aumenta cuando se disminuye el % de SiCp, se disminuye la distancia de proyección, se aumenta el número de capas y se disminuye la velocidad de desplazamiento de la pistola de proyección. En la Fig. 3(a) se muestra esta tendencia con una gran disminución de la i_{corr} de los recubrimientos en las



condiciones C4 y C5 (condiciones antes comentada) comparándolos con el recubrimiento C6 (distancias grandes, pocas capas) y el sustrato de AZ91.



Fig. 3. Polarization curves after 1 h in 3.5 % NaCl for Al/30%SiC: (a) C4, C5 and C6 condition and (b) after optimization C10 (9 layers), C11 (20 layers) coatings.

Para validar el método de Taguchi empleado se han seleccionado las condiciones óptimas de proyección C10 y C11 en las que se ha obtenido mayor incorporación de SiC, menor porosidad, mayor espesor, dureza y adhesión, observándose que la mejora del recubrimiento, Fig. 4, promueve un mejor comportamiento a corrosión, Fig. 3(b).

	Coating Denomination				raying conditions
Condition	AI	Distance (mm)	SiC in feedstock (% vol.)	Layers	Gun speed (mm/s)
C10	Al/30SiC-C10	350	30	9	200
C11	Al/30SiC-C11	350	30	20	200

Table 2. HVOF spraying condition of the Al/30SiC optimized coatings



Fig. 4. Cross-section SEM images of Al/30SiC coatings (a) C10 and (b) C11 condition.

4. CONCLUSIONES

Los recubrimientos fabricados por HVOF presentan baja porosidad, y no se requiera realizar tratamientos posteriores como ocurre con otras técnicas de proyección térmica.



Los recubrimientos de Al y Al/SiCp presentan menores espesores, mayor grado de incorporación de partículas cerámicas (SiCp), mayor porosidad, menor adherencia y menor dureza que los generados de Al11Si y Al11Si/SiCp. Si bien, la influencia de las condiciones de proyección, como son la cantidad de partículas cerámicas en la mezcla, la distancia de proyección, el número de pasadas y la velocidad de avance de la pistola, en las propiedades de los recubrimientos son similares.

El espesor y la densidad de los recubrimientos son los factores más determinantes en la protección frente a la corrosión de la aleación AZ91D. A partir del análisis obtenido por el método de Taguchi se determina que las condiciones de proyección optimas son (i) Al con 30% vol. SiCp, (ii) distancia de proyección de 350 mm, (iii) 9 capas y (iv) velocidad de pistola de 150 mm s⁻¹. Empleando las condiciones de proyección óptimas se consigue una reducción en la densidad de corriente de corrosión de hasta el 90 % en la aleación recubierta en comparación con la aleación sin recubir (AZ91D).

El diseño de experimentos de Taguchi es un método valido para optimizar las variables de proyección de alta velocidad.

AGRADECIMIENTOS

Los autores quieren agradecer la financiación del Ministerio de Economía y Competitividad (Proyecto MAT2012-38407-C03-01) y a la CAM por MULTIMAT-CHALLENGE S2013/MIT-2862.

REFERENCIAS

- 1. BL MORDIKE, T EBERT, (2001). Magnesium: properties–applications–potential. *Mater Sci Eng A., 302, pp. 37-45.*
- P. RODRIGO, M. CAMPO, B. TORRES, M.D. ESCALERA, E. OTERO, J. RAMS. (2009). Microstructure and wear resistance of Al–SiC composites coatings on ZE41magnesium alloy. *Appl. Surf. Sci.*, 255, pp. 9174-9181.
- 3. H. HERMAN, S. SAMPATH, R. MCCUNE. (2000). Thermal spray: current status and future trends, *Mater. Res. Bull., 25, pp. 17-25.*
- 4. V. LESHCHYNSKY, A. PAPYRIN, O. BIELOUSOVA, I. YADROITSAVA, I. SMUROV. (2011) Proceedings of the international thermal spray conference, Hamburg, Germany, pp. 27-9.
- 5. M. CARBONERAS, MD. LÓPEZ, P. RODRIGO, M. CAMPO, B. TORRES, E. OTERO. (2010). Corrosion behavior of thermally sprayed Al and Al/SiCp composite coatings on ZE41 magnesium alloy in chloride medium. *Corros. Sci.*, *52*, *pp.* 761-768.
- 6. A.J. LÓPEZ, B. TORRES, C. TALTAVULL, J. RAMS. (2013). Influence of high velocity oxygen-fuel spraying parameters on the wear resistance of Al–SiC composite coatings deposited on ZE41A magnesium alloy, *Mater. Design, 43, pp. 144-152.*



Fabricación por aleación mecánica de un material compuesto de matriz AA6005A reforzada con TiC nanométrico. Determinación preliminar de los parámetros de molienda

C.M. Abreu¹, <u>M. Cabeza¹</u>, I. Feijoó¹, P. Merino¹, G. Pena¹, M.C. Pérez¹ S. Cruz², P. Rey²

- 1. Departamento de Ingeniería de los Materiales, Mecánica Aplicada y Construcción, Grupo de investigación ENCOMAT, Universidad de Vigo, España.
- 2. AIMEN Centro Tecnológico, Pontevedra, España. mcabeza@uvigo.es

RESUMEN

Se han realizado distintas pruebas de molienda de alta energía para obtener los parámetros óptimos que permitan obtener una aleación mecánica adecuada para la extrusión del ALMMC, Los resultados obtenidos demuestran que los parámetros óptimos de molienda para este tipo de aleaciones blandas y dúctiles corresponden a un modo de operación en continuo empleando una velocidad del molino de 300 r.p.m, una relación polvo/bolas de 10:1 y un ACP de metanol al 3%. Después de cinco horas de operación, con intervalos de 15 minutos de parada durante cada extracción de una muestra, se consigue obtener un régimen dinámico estacionario de molienda, con un equilibrio entre la rotura de las partículas y su soldadura en frío y unos tamaños de cristalito tan pequeños como 34,23 nm.

PALABRAS CLAVE: Aluminio, nanorrefuerzo, molienda.

1. INTRODUCCIÓN

En los últimos años los compuestos de matriz de aluminio (AIMMC's) reforzados con partículas duras de carburos, óxidos o nitruros obtenidos bien por vía líquida o sólida, se están convirtiendo en materiales de referencia en la fabricación de componentes para la industria del transporte automovilístico, ferroviario y aeronáutico. Sus propiedades dependen de la aleación de aluminio elegida y de las características del refuerzo: tipo de material, cantidad y tamaño de partículas [1-3].

Entre los refuerzos utilizados, el TiC tiene un gran interés por su alta temperatura de fusión, ser químicamente inerte, bajo coeficiente de expansión térmica, extraordinaria dureza y excelente resistencia al desgaste [4].

La aleación mecánica (AM) con molienda de alta energía es un proceso bien desarrollado para dispersar uniformemente "ex-situ" nanopartículas en una matriz



metálica y es una etapa esencial de la ruta de producción por pulvimetalurgia para fabricar nano-ALMMCs [1,5]. Sus ventajas más importantes sobre la ruta del estado líquido son que se producen un mínimo de reacciones interfase entre la matriz y las partículas de refuerzo, se obtiene una buena distribución de la segunda fase, evitando la fuerte tendencia a la aglomeración de la nanopartículas en estado líquido, y no existen limitaciones en cuanto al volumen utilizado del refuerzo en la matriz [6].

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

La materia prima utilizada como matriz del ALMMC es aluminio en polvo pre-aleado 6005A, obtenido por atomización bajo atmósfera de nitrógeno, y cuya composición química se muestra en la Tabla 1.

1		omposicio	n quinnea v	uei poiro u	aiuiiiii	0000011	/oen pes	<i>v</i>)
Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Al
0,88	0,18	0,11	0,13	0,57	0,01	0,11	0,10	bal.

Tabla 1. Composición química del polvo de aluminio 6005A (%en peso)

El tamaño de partícula ha sido medido mediante la técnica de Difracción Láser (Beckman Coulter LS 12 320 Laser Diffraction. Particle Size Analyzer). La molienda de los polvos de aluminio 6005A fue obtenida por el proceso de aleación mecánica. Para ello se utilizó un molino de bolas tipo attritor (*Simoloyer*® CM01 (ZOZ)), el único en el mercado con configuración horizontal que evita los efectos de la gravedad y la generación de zonas muertas, produciendo 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, con un diámetro de 5 mm, son de acero 100Cr6. Para evitar la oxidación de los polvos, el proceso se realizó en atmósfera de Ar y se usó un 3% de metanol para evitar la soldadura en frío tanto entre las partículas de polvo como a los elementos del molino. El proceso se llevó a cabo, en modo de operación continuo, mediante diferentes condiciones de molienda en las que se han modificado la velocidad de rotación, el tiempo total y la relación polvo:bolas (Tabla 2). Durante el proceso se han tomado muestras de polvo cada 30 minutos. Toda la operación se ha controlado mediante el software MALTOZ®.

	rubiu 2. Condiciones de monendu de porvo					
Ensayo	Velocidad(rpm)	Tiempo total (h)	Relación polvo:bolas			
1	300	5	5:1			
2	500	2	5:1			
3	300	5	10:1			

Tabla 2. Condiciones de molienda de polvo

Los cambios estructurales se analizaron mediante difracción de rayos X (DRX, Siemens D5000, radiación K α del Cu, rendija divergente 0,2 mm, rendija receptora 2 mm, 40 kV, 30 mA). Las intensidades difractadas se recogieron en un intervalo 2 θ entre 5 y 90° (paso de 0,015° y 1 s/paso). El tamaño de cristalito del aluminio se estimó a partir del ancho medio de los picos de difracción, utilizando la fórmula de Scherrer (1).

$$d = \frac{\kappa\lambda}{FWHM\cos\theta} \tag{1}$$

Donde d es el tamaño de cristalito (Å), K es una constante (0,9), λ es la longitud de onda



de la radiación de Cu (1,54056Å), FWHM corresponde al ancho medio de la reflexión analizada (rad), $\cos\theta$ es el coseno del ángulo de la reflexión de interés (rad).

El tamaño y la morfología de las partículas de polvo se analizaron mediante microscopía electrónica de barrido (SEM, JSM 6510 de JEOL, equipado con EDS). La microestructura del polvo de partida ha sido estudiada empleando microscopía electrónica de transmisión (TEM, JEOL JEM 2010F FETEM), para ello se extrajeron láminas finas de partículas de polvo mediante un haz de iones focalizado (Focused Ion Beam, FIB- FEI Helios NanoLab[™] 600).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Morfología y microestructura de las partículas de partida

Las partículas de polvo de AA6005A de partida presentan morfología esférica como se muestra en la Figura 1.



Fig. 1. Micrografía SEM de la morfología de los polvos AA6005A de partida

Su microestructura interna es de tipo dendrítico con una acumulación de elementos de aleación (Si, Mg y Fe) en los espacios interdendríticos (Figura 2A). El espectro de FFT (Fast Fourier Transform) obtenido mediante TEM confirman que los precipitados situados en los espacios interdendríticos se corresponden con partículas de Al₉FeMg₃Si₅ (Figura 2B) cuya red es hexagonal (grupo espacial, P-62m n°189). Los parámetros de red son a=b=0,664 nm, c=0,792 nm, Z=1.



Fig. 2. (A) Micrografía STEM y mapping de los espacios interdendríticos. (B) Espectro FFT de las partículas Al₉FeMg₃Si₅

Las nanopartículas de TiC empleadas como refuerzo presentan dos tipos de morfología,



cuadrada y redondeada, con una distribución granulométrica en donde su tamaño varía desde unos 10-20 nm hasta partículas de 100 nm (Figura 3).



Fig. 3. Micrografía TEM de las nanopartículas del refuerzo TiC.

3.2 Estudio de los parámetros de molienda

Se han realizado pruebas preliminares de molienda con la AA6005A basados en la experiencia previa del equipo investigador en las aleaciones de aluminio de alta resistencia AA7075 [7]. Los resultados obtenidos demuestran que, aunque permiten obtener tamaños de cristalito tan pequeños como 14 nm determinados por difracción de RX, se producen fuertes soldaduras en frío entre las partículas y con las paredes y el rotor del molino por lo que los parámetros de molienda utilizados en las aleaciones de aluminio de alta resistencia no son adecuados para las aleaciones de aluminio más blandas y dúctiles como es el caso de la aleación objeto de estudio. Por ello se han realizado nuevos ensayos con las condiciones de molienda indicadas en la Tabla 1.

La figura 3 muestra la morfología de los polvos obtenidos al final de cada uno de los ensayos realizados. Las partículas obtenidas en los ensayos 1(Figura 4A) y 3(Figura 4C) presentan una morfología similar. Las condiciones del proceso de molienda en estos casos han provocado que las partículas redondeadas de partida se hayan soldado y aplanado perdiendo la morfología inicial. Sin embargo, al final del ensayo 2 (Figura 4B), se observa que hay partículas que han sufrido este mismo efecto que conviven con otras redondeadas del aluminio de partida y, por lo tanto, parecen no haber sufrido el proceso de molienda.



Fig. 4. Morfología del polvo AA6005A al final al final del (A) ensayo 1, (B) ensayo 2 y (C) ensayo 3. La Tabla 2 muestra los valores de D₅₀ y D₉₀- D₁₀ relacionados con la distribución de



tamaños de partículas, donde D_{50} expresa el diámetro para el 50% de las partículas y D_{90} - D_{10} representa el intervalo de la distribución de tamaños y, el coeficiente de asimetría de la distribución. En el ensayo 2, a los 120 minutos el tamaño de partícula ha aumentado ligeramente con respecto al tamaño de partícula inicial, y sin embargo, el intervalo de distribución de tamaños es mucho mayor y su coeficiente de asimetría es alto. *Fogagnolo et al* [8] lo justifican indicando que aparentemente, el proceso que predomina en esta etapa es el de deformación de las partículas durante la molienda en lugar de la soldadura en frío entre ellas.

A los 300 minutos de molienda, (ensayo 1 y 3) el tamaño de partícula ha aumentado en los dos casos hasta los ~ 46 μ m. El ancho de la distribución de tamaños ha aumentado con respecto al inicial, pero es más simétrica que en el ensayo 2, según indica el coeficiente de asimetría (Tabla 2). *Fogagnolo et al* [8] relacionan esta distribución de tamaños con el equilibrio dinámico alcanzado entre la fractura y la soldadura, típica del estado estacionario final del proceso de aleación mecánica.

		-		
Muestra	Tiempo molienda (min)	$D_{50}(\mu m)$	D_{90} - $D_{10}(\mu m)$	Asimetría
Polvo inicial	0	33,73	47,02	0,81
Ensayo 1	300	46,36	84,65	1,09
Ensayo 2	120	39,83	98,72	3,71
Ensayo 3	300	45,46	95,13	1,16

Tabla 2. Tamaño de partícula

La microestructura interna de los polvos se modifica en todos los casos (Fig. 4). La microestructura dendrítica de partida se pierde debido a la deformación que sufren las partículas en el proceso de molienda. Sin embargo, en el ensayo 2 aunque hay partículas que se han deformado aún existen partículas que mantienen la microestructura inicial (Figura 4B), esto coincide con los resultados del tamaño de partícula, y significa que los 120 minutos de molienda son insuficientes para las condiciones de molienda escogidas.



Fig. 4. Microestructura del polvo AA6005A al final del (A) ensayo 1, (B) ensayo 2 y (C) ensayo 3.

Los valores del tamaño de cristalito obtenidos a partir de la aplicación de la ecuación de Scherrer se muestran en la Figura 5. Se observa que en el ensayo 3 se alcanza la estabilidad antes de los 300 minutos en comparación con el ensayo 2 donde aún no se ha alcanzado al finalizar el ensayo. Esto significa que el aumento en la relación polvo/bolas mejora los resultados de la molienda.

Como resultado de los tres ensayos realizados se escogen como parámetros óptimos para realizar las operaciones posteriores de molienda de la matriz con las nanopartículas



de refuerzo los del ensayo 3.



Fig. 5. Variación del tamaño de cristalito en función del tiempo de molienda.

4 CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos demuestran que los parámetros óptimos de molienda para este tipo de aleaciones blandas y dúctiles corresponden a un modo de operación en continuo empleando una velocidad del molino de 300 r.p.m, una relación polvo/bolas de 10:1 y un ACP de metanol al 3%. Después de cinco horas de operación, con intervalos de 15 minutos de parada durante cada extracción de una muestra, se consigue obtener un régimen dinámico estacionario de molienda, con un equilibrio entre la rotura de las partículas y su soldadura en frío y unos tamaños de cristalito tan pequeños como 34,23 nm.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado por el Programa Estatal de Investigación, Desarrollo e Innovación, Proyecto de I+D+i, referencia MAT2013-48166-C3-1-R

REFERENCIAS

- B. PRABHU, C. SURYANARAYANA, L. AN, R. VAIDYANATHAN, Mater. Sci. Eng. A 425 (2006) 192–200.
- J.M. TORRALBA, F. VELASCO, C.E. ACOSTA, I. VERGARA, D. CACERES, Composites A 33 (2002) 427–434.
- 3. M. GUPTA, T.S. SRIVATSAN, Mater. Lett. 51 (2001) 255-261.
- 4. NEMATI N., KHOSROSHAHI R., EMAMYB M., ZOLRIASATEIN A. Materials and Design, 32, 2011.
- 5. M.S. EL-ESKANDARANY, J. Alloys Compd. 279 (1998) 263-271.
- 6. N. PARVIN, R. ASSADIFARD, P. SAFARZADEH, S. SHEIBANI, P. MARASHI. Materials Science and Engineering A 492 (2008) 134–140.
- 7. REY, P. GONZALÉZ, M. ROMÁN, M. CABEZA, M. PENA, G. MERINO, P. IX Congreso Nacional de Materiales Compuestos MATCOMP'11, Girona, España.
- FOGAGNOLO, J.B. VELASCO F. ROBERT, M.H. TORRALBA, J.M. Mater Sci Eng A342, (2003), 131-143.



Comportamiento tribológico de materiales compuestos AZ91/SiC_p con recubrimientos cerámicos

<u>B. Mingo</u>¹, R. Arrabal¹, A. Pardo¹, E. Matykina¹, M. C. Merino¹, M. Mohedano², A. Rivas³

- 1. Departamento de Ciencia de Materiales e Ingeniería Metalúrgica, Facultad de Químicas, Universidad Complutense, 28040 Madrid, España
- 2. Helmholtz Zentrum Geesthacht, Magnesium Innovation Centre, Institute of Materials Research, Max-Planck-Str. 1, D-21502 Geesthacht, Alemania.
- 3. Departamento de Aleaciones Ligeras, Fundación CIDAUT, Parque Tecnológico de Boecillo, 47151 Boecillo, Valladolid, España.

beatrizmingo@ucm.es

RESUMEN

La oxidación electrolítica por plasma (OEP) permite la obtención de recubrimientos cerámicos sobre aleaciones y materiales compuestos de magnesio con propiedades tribológicas mejoradas debido a la presencia de fases cerámicas generadas a elevada temperatura. La industria del automóvil demanda la utilización de materiales ligeros de alto valor añadido con buenas propiedades mecánicas y resistencia a la corrosión. En el presente trabajo, se plantea la combinación de un sustrato de material compuesto AZ91/SiC_p con distintos porcentajes de refuerzo con recubrimientos cerámicos realizados mediante anodizado básico OEP que mejoran el comportamiento a la corrosión y a la resistencia al desgaste. El estudio tribológico de estos recubrimientos es abordado mediante ensayos *ball-on-disc* utilizando como contramuestra acero al carbono (AISI 52100). Los resultados obtenidos muestran que el comportamiento al desgaste del material base mejora considerablemente al aumentar el contenido de refuerzo. Los recubrimientos ensayados presentan tanto una elevada adherencia como potencial utilización en aplicaciones tribológicas.

PALABRAS CLAVE: Magnesio, SiC_p, Desgaste, OEP

1. INTRODUCCIÓN

La ingeniería de superficies basada en recubrimientos OEP expande considerablemente el campo de aplicación de las aleaciones de magnesio donde se requiera una elevada resistencia a la corrosión y propiedades tribológicas mejoradas, manteniendo simultáneamente el bajo peso característico de este tipo de aleaciones. Esta técnica permite la obtención de recubrimientos sobre aleaciones ligeras de espesores entre 10-300 µm aplicando altos voltajes en un medio capaz de pasivar la superficie metálica mediante la formación de microdescargas de un tiempo de vida muy corto y de elevada temperatura que producen la oxidación localizada de la superficie. De esta manera se obtienen recubrimientos cerámicos de elevada dureza (200-600 HV) y estabilidad



térmica.

Generalmente, los recubrimientos OEP sobre aleaciones de magnesio presentan óxidos de diferente naturaleza formados a partir de la oxidación del sustrato (Al₂O₃, MgO) o procedentes del medio ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$, Mg₂SiO₄, MgAl₂O₄, Mg₃(PO₄)₂). Además suelen presentar tres capas: (i) una capa barrera, la más interna y de bajo espesor (<1 µm), (ii) una capa intermedia de elevada dureza y baja porosidad, responsable de la mayor parte de las propiedades del recubrimiento y (iii) una capa externa más porosa enriquecida con elementos procedentes del electrolito.

El objetivo de este trabajo es realizar una completa caracterización microestructural de las aleaciones AZ91 reforzadas con SiC_p y de sus respectivos recubrimientos OEP y evaluar las propiedades tribológicas desde el punto de vista del efecto del % de refuerzo sobre el material base así como sobre los recubrimientos OEP.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Se prepararon muestras de ~35 mm Ø y 1,5 mm de espesor para la aleación AZ91RC fabricada por *rheocasting* y de $25 \times 25 \times 3$ mm para los materiales compuestos AZ91RCSiC_p fabricada por *compocasting* [1] desbastadas con papel de carburo de silicio hasta grado P1200, limpiadas con alcohol isopropílico y secadas con aire caliente. Adicionalmente, se pulieron muestras con pasta de diamante hasta acabado de 0,1 µm utilizando etilenglicol como lubricante. Se utilizó Nital al 3% como reactivo de ataque durante un tiempo aproximado de 5 s para revelar la microsestructura de las aleaciones. La caracterización se realizó mediante microscopía óptica (MO), electrónica de barrido (MEB) y difracción de rayos X (DRX).

Para obtener los recubrimientos OEP se delimitó un área de 3 cm² y se empleó una fuente de alimentación de corriente alterna de 2 kW de potencia (EAC-S2000, ET Systems Electronic) acoplada a una tarjeta de control y adquisición de datos (Keithley KUSB-3116). Los recubrimientos se llevaron a cabo durante 400 s, empleando una señal cuadrada con tensión constante (+390 V /-90 V) y límite de corriente de 250 mA cm⁻² (valor eficaz). La composición del electrolito utilizado se recoge a continuación: Na₃PO₄·12H₂O (10 g/L), KOH (1 g/L), NaF (8 g/L) y CeO₂ (10 g/L). Tras la obtención de los recubrimientos, las muestras se lavaron con agua desionizada y se secaron con aire caliente; fueron caracterizados mediante MEB (sección transversal y longitudinal) y mediante DRX.

Los ensayos tribológicos se llevaron a cabo en tribómetro Ball-on-Disk MT/60/CI (MicroTest) de acuerdo con la norma ASTMG99-04, utilizando como contramuestra un bola de acero (AISI 52100), una carga de 5 N, 3 mm de radio de giro y una velocidad de deslizamiento de 200 rpm. Se realizaron ensayos a diferentes distancias a 20°C y 20-25% de humedad relativa. Las muestras se pesaron antes y después del ensayo (previo lavado en ultrasonidos con alcohol isopropílico) para evaluar la pérdida de masa. Tanto las secciones transversales como longitudinales fueron analizadas por MEB.



3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Caracterización microestructural

a) Caracterización del material base: AZ91RC (0, 2, 5 y 10 % SiC_p)

La AZ91RC de dureza (82±6) HV₅ presenta una microestructura globular de fase α característica del procesado en estado semisólido y un eutéctico parcialmente divorciado α -Mg_{eut}/ β -Mg₁₂Al₁₇ (fase β) situado en los espacios interglobulares. La fase β se dispone formando una red continua y refinada alrededor de los glóbulos de fase α -Mg (Figura 1a). Se localizan, tanto en la matriz como en la región interglobular, compuestos intermetálicos del tipo Al-Mn (Al₈Mn₅) de ~150 µm². Los materiales AZ91RC2%SiC_p, AZ91RC5%SiC_p y AZ91RC10%SiC_p con durezas (116±18), (129±10) y (133±4) HV₅ respectivamente, exhiben una microestructura similar a la aleación base incorporando partículas de refuerzo SiC dispuestas heterogéneamente formando aglomeraciones localizadas, principalmente, en los espacios interglobulares, aunque también se observa cierta cantidad de partículas inmersas en la matriz, aumentando dicha proporción a medida que aumenta el porcentaje de refuerzo (Figura 1 b,c,d).



Fig. 1 Micrografías ópticas de las aleaciones (a) AZ91RC, (b) AZ91RC2%SiC_p, (c) AZ91RC5%SiC_p y (d) AZ91RC10%SiC_p.



b) Caracterización de los recubrimientos OEP.

El recubrimiento OEP obtenido sobre la aleación AZ91RC presenta un espesor de ~ 55 μm y una dureza ~300 HV_{0.025}. El análisis MEB de la sección transversal permite diferenciar la presencia de tres zonas de diferente naturaleza: una capa más interna conocida como capa barrera de bajo espesor, una capa intermedia densa que proporciona espesor al recubrimiento y una capa externa muy porosa donde se identifican claramente la presencia de compuestos procedentes del electrolito (CeO_2) (Figura 2a). La incorporación de SiC_p resulta en la formación de recubrimientos heterogéneos (55-80) um, tanto más cuanto mayor sea la aglomeración de partículas de refuerzo. En las zonas ricas en SiC_p se obtienen recubrimientos más densos, de mayor espesor y con una menor dureza (~80 HV_{0.025}) comparados con las zonas libre de refuerzo que presentan una microestructura semejante a la obtenida en la aleación AZ91RC. Se observan también microgrietas resultantes de tensiones térmicas residuales [2]. En estas zonas, la incorporación de compuestos procedentes del electrolito se ve limitada por la baja porosidad del recubrimiento que impide la retención de los mismos. Dado la baja tendencia a la oxidación del SiC_p, la matriz α-Mg circundante se oxidará e irá rodeando a las partículas hasta que acabe incorporándolas al recubrimiento (Figura 2b). El estudio DRX (no incluido en este estudio) indica que el recubrimiento está formado por MgO, Mg(OH)₂, Mg₃(PO₄)₂ CeO₂ NaF y MgF₂.



Fig. 2 Micrografía MEB de las secciones transversales de los recubrimientos OEP las aleaciones (a) AZ91RC y (b) AZ91RC10%SiC_p

3.2 Ensayos tribológicos

La Figura 3a representa la pérdida de masa en función de la distancia recorrida en los ensayos tribológicos para los materiales $AZ91RC(0-10)\%SiC_p$ donde se observa el efecto positivo de la adición de SiC_p en el comportamiento al desgaste. Se ha reportado previamente [3] que la resistencia al desgaste de materiales compuestos de matriz metálica depende principalmente de dos factores, el porcentaje volumétrico de refuerzo y de su tamaño. Dado que el tamaño de partícula de SiC_p es similar en todas las aleaciones, es de esperar que la aleación con un 10% de refuerzo presente una mayor resistencia al desgaste. Todas las aleaciones de estudio presentan una cinética lineal de pérdida de masa en función de la distancia recorrida. Las leyes cinéticas se recogen en la Figura 3a.



El comportamiento tribológico de los recubrimientos OEP y su cinética de desgaste, calculada a partir de pérdida de masa con respecto a la distancia recorrida, se encuentran representadas en la Figura 3b. Se observa que un aumento en el porcentaje de refuerzo resulta en un peor comportamiento al desgaste dando lugar a una mayor pérdida de masa a medida que aumenta % SiC_p. Esto puede deberse al efecto abrasivo de partículas de SiC_p desprendidas durante el ensayo. Las leyes cinéticas de desgaste de los recubrimientos se calcularon a partir de la primera región lineal de las curvas que corresponden a las distancias en las que la contramuestra no ha alcanzado al sustrato.



Fig. 3 Pérdida de masa en función de la distancia recorrida en los ensayos tribológicos para las aleaciones (a) AZ91RC y AZ91RC(2-10)%SiC_p y (b) AZ91RC y AZ91RC(2-10)%SiC_p con recubrimientos OEP.

La Figura 4a presenta la variación del coeficiente de fricción de los materiales sin recubrimiento en función de la distancia recorrida. Para las aleaciones sin recubrimiento, se observa que al aumentar el contenido de SiC_p del 0 al 10% aumenta el coeficiente de fricción alcanzando valores desde ~0.33 hasta 0.52. Sin embargo, para distancias menores de 1200 m, esta tendencia se ve ligeramente alterada ya que la muestra del 5 % presenta un mayor coeficiente comparado con la del 10 % igualándose a mayores distancias (μ =0.52). Se puede observar cierta relación entre la cinética de desgaste y el coeficiente de fricción, aumentando la primera a medida que disminuye la segunda. Los coeficientes de fricción de las aleaciones con recubrimiento (Figura 4b) son considerablemente superiores a los obtenidos en el material base, alcanzando valores del orden de ~ 0.85 . Se observa una caída brusca a una distancia recorrida de 75-150 m en los coeficientes de fricción hasta unos valores semejantes a los obtenidos en las aleaciones sin recubrimiento. Este fenómeno ocurre más rápidamente en los materiales con refuerzo y se debe a que el recubrimiento se ha desgastado en su totalidad alcanzando el sustrato por lo que se sistema tribológico cambia de recubrimiento-contramuestra a sustrato-contramuestra.





Fig. 4 Coeficientes de fricción de los materiales (a) $AZ91RCSiC_p(0-10)\%$ y (b) $AZ91RCSiC_p(0-10)\%$ -PEO

4. CONCLUSIONES

- La adición de refuerzo a la aleación AZ91RC resulta en microestructuras semejantes a la del material base con incorporación heterogénea de SiC_p en los espacios interglobulares. La dureza del material aumenta ligeramente con la proporción de SiC_p.
- Los recubrimientos OEP obtenidos sobre las aleaciones AZ91RCSiC_p(0-10)% presentan más heterogeneidades a medida que aumenta el contenido en refuerzo. Las zonas libres de SiC_p presentan una morfología tricapa rica en compuestos procedentes del electrolito mientras que los recubrimientos obtenidos en zonas ricas en SiC_p presentan, aparte de la capa barrera, una única capa de mayor espesor y menor porosidad lo que limita la incorporación de especies procedentes del medio.
- El comportamiento al desgaste de materiales AZ91RCSiC_p(0-10)% mejora al aumentar el contenido de refuerzo, mientas que en las mismas aleaciones con recubrimiento OEP se observa una tendencia opuesta. Posiblemente esto se asocia a un desprendimiento brusco de zonas del recubrimiento ricas en SiC_p y su efecto abrasivo.

AGRADECIMIENTOS

Los autores están agradecidos a MICINN (MAT2012-38407-C03-02) y a la Comunidad de Madrid (MULTIMAT S2013/MIT-2862) por su financiación, al programa Ramón y Cajal (Dr. E. Matykina, RYC-2010-06749) y a la Alexander von Humboldt-Foundation (Dr. M. Mohedano).

REFERENCIAS

- 1. CHAWLA, K. K. (2006). Metal matrix composites. Wiley-VCH Verlag. KGaA.
- 2. ALIASGHARI, S, HASHIMOTO, T, SKELDON, P AND THOMPSON, G. E. Effect of Chloride Ions in Plasma Electrolytic Oxidation of Titanium. *ECS Electrochemistry Letters*, *3 (5) C17-C20 (2014)*
- EDIL DA COSTA, C, VELASCO LÓPEZ, F Y TORRALBA CASTELLÓ, J. M. (2000). Materiales compuestos de matriz metálica. I parte. Tipos, propiedades, aplicaciones. Rev. *Metal Madrid 36, pp. 179-192*



Diseño de materiales compuestos para control térmico: aluminio reforzado con mezclas bimodales de partículas que contienen diamante

J.M. Molina-Jordá

Departamento de Química Inorgánica, Universidad de Alicante, España. Instituto Universitario de Materiales de Alicante (IUMA), Universidad de Alicante, España. jmmj@ua.es

RESUMEN

En el presente trabajo se presenta una nueva ruta para el diseño de materiales compuestos con refuerzo de diamante y matriz de aluminio con valores optimizados de conductividad térmica (TC) para aplicaciones en control térmico electrónico. Se estudia la relación de tamaño adecuado y las proporciones de mezclas bimodales de partículas diamante-diamante y diamante-SiC en base a cálculos con modelos predictivos que combinan dos criterios principales: (i) la fracción de volumen de las mezclas de partículas empaquetadas, y (ii) la influencia de los diferentes tipos de partículas (con conductancias térmicas interfaciales metal/refuerzo intrínsecamente diferentes) sobre la conductividad térmica total del material compuesto. Los resultados calculados han sido validados por comparación con medidas experimentales en materiales compuestos fabricados por infiltración de aluminio en preformas de composiciones seleccionadas de mezclas de partículas. A pesar de la calidad relativamente baja (bajo precio) de las partículas de diamante utilizadas en este trabajo, los valores de TC se sitúan en los más elevados encontrados hasta el momento para materiales similares de matriz aluminio: un máximo de 770 W/mK para el sistema Al/diamante y hasta 690 W/mK para el sistema Al/diamante-SiC.

PALABRAS CLAVE: Materiales compuestos de matriz metálica, propiedades térmicas, modelado analítico, infiltración con metal líquido, electrónica.

1. INTRODUCCIÓN

En los últimos años, se ha prestado un gran interés a los materiales compuestos de matriz metálica y refuerzo de partículas de diamante debido a sus excelentes propiedades térmicas y posibles aplicaciones en diferentes ramas de la electrónica. Su máximo interés radica en el alto valor de conductividad térmica que exhiben. Con objeto de aumentar cada vez más este valor, una de las opciones más interesantes es aumentar el contenido de diamante en el material compuesto. Esto se puede lograr



mediante el uso de combinaciones de partículas de diamante con partículas de la misma o otra naturaleza de diferentes tamaños medios (mezclas bimodales). Con la combinación de diamantes en relación de tamaño 9:1 se han obtenido valores de conductividad térmica de 725 W/m K y 970 W/m K para matrices de Al puro y Ag-3%Si, respectivamente [1]. Combinaciones de partículas de diamante y de SiC en relación de tamaños 7.8:1 infiltradas con aluminio han demostrado tener una conductividad térmica (con un máximo de 540 W/mK para 100% de diamante) que disminuye con el contenido en SiC, con la ventaja de reducir al mismo tiempo su coeficiente de expansión térmica y su coste [2].

Estas aproximaciones, basadas en el uso de mezclas bimodales de partículas que contienen diamante, aunque intrínsecamente relevantes, no conforman un cuerpo de referencia sobre qué tamaños y en qué proporciones deben combinarse las partículas con el fin de alcanzar la máxima conductividad térmica posible en materiales compuestos reforzados múltiples. En esta contribución (basada en los resultados publicados por el mismo autor en [3]), se utilizan esquemas predictivos para la fracción de volumen de las mezclas de partículas bimodales y para la conductividad térmica de los materiales compuestos derivados de estas mezclas al ser infiltradas por presión de gas con aluminio puro. Mediante este procedimiento se han obtenido valores de conductividad térmica de hasta 770 W/mK para el sistema Al/diamante-SiC.

2. MODELIZACIÓN

Un conjunto de dos modelos analíticos se ha utilizado para fines de predicción. Por un lado, las estimaciones de la fracción de volumen total para las mezclas bimodales pueden ser adecuadamente tenidos en cuenta utilizando el modelo propuesto por Yu y Standish [4] para las combinaciones de dos tipos de partículas de cualquier relación de tamaño medio. Por su parte, la conductividad térmica de los materiales compuestos se puede predecir con el Sistema Generalizado Diferencial Efectivo de Campo Medio (GDEMS). Para estos cálculos se han utilizado los valores numéricos de la Tabla 1 relativos a la conductividad térmica de las distintas fases y a la conductancia térmica interfacial de sus interfases.

Tabla 1. Parámetros de cálculo utilizados. K_r^{in} se refiere a la conductividad térmica intrínseca mientras que *h* se refiere a la conductancia interfacial de cada interfase.

Material	K _r ⁱⁿ (W/mK)	h (W/m ² K)
Al	237	
green SiC	254 [19]	7,1×10 ⁷ [19]
MBD4 diamond	1450 [11]	5×10 ⁷ [11]

3. EXPERIMENTAL

Como materiales de partida se utilizaron los siguientes: aluminio de alta pureza (> 99,99 en peso.%), adquirido de Goodfellow Metals (Cambridge, Reino Unido), partículas cubooctaédricas de diamante de calidad MBD4, suministradas por Qiming (China), y



partículas angulares de SiC de calidad verde (> 99% de pureza), ofrecidas gratuitamente por Navarro SA, Cuenca (España). La Tabla 2 recoge los distintos tipos de partículas utilizadas

Tabla 2. Partículas de diamante y SiC utilizadas en la preparación de preformas bimodales de A+B (sistema diamante-diamante) o A+C (sistema diamante-SiC). El número para cada partícula corresponde a su número "mesh", que lleva asociado el diámetro medio que aparece en la columna de al lado (D (μ m)). V es la fracción de volumen de compactación y R se refiere a la relación de radios entre partículas del tipo A y las de tipo B o C. Para una correcta sistematización, las partículas grandes (MBD4 40/50) se han dividido en A y B1.

	Type of reinforcement	D (µm)	V (±0.01)	R
Α	A - MBD4 40/45	400	0.61	1
В	B1 - MBD4 40/45	400	0.61	1
	B2 - MBD4 45/50	330		1,2
	B3 - MBD4 50/60	280		1,4
	B4 - MBD4 70/80	191		2,1
	B5 - MBD4 100/120	143		2,8
	B6 - MBD4 140/170	95		4,2
	B7 - MBD4 170/200	83		4,8
	B8 - MBD4 230/270	58		6,9
	B9 - MBD4 400/500	36		11
С	C1 - SiC 36	380	0.57	1,1
	C2 - SiC 60	260		1,5
	C3 - SiC 100	170		2,4
	C4 - SiC 180	85		4,7
	C5 - SiC 240	57		7,0
	C6 - SiC 320	37		10,8
	C7 - SiC 400	23		17,4
	C8 - SiC 500	17		23,5

La fabricación de materiales compuestos se llevó a cabo mediante la técnica de infiltración por presión de gas del metal líquido en preformas conformadas por mezclas de partículas A+B y A+C (siguiendo la notación de la Tabla 2).

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Fig. 1 muestra los resultados de fracción de volumen para diferentes mezclas bimodales de diamante-diamante (a) y diamante-SiC (b) para todas las combinaciones posibles de diámetros correspondientes a las partículas de la Tabla 2 en función del contenido de partículas grandes en la mezcla. Así mismo, se muestran los valores de conductividad térmica calculados para materiales compuestos Al/diamante-diamante (c) y Al/diamante-SiC (d).



Fig. 1. a y b - curvas de contorno para la fracción de volumen calculada de mezclas bimodales de los sistemas diamante-diamante (a) y diamante-SiC (b); c y d – curvas de contorno para la conductividad térmica calculada de materiales compuestos correspondientes a los sistemas Al/diamante-diamante (c) y Al/diamante-SiC (d).

Las Figs. 1.c y 1.d contienen una línea punteada que señala la curva calculada para la cual se obtienen los máximos valores de conductividad térmica para cada composición diamante-diamante y diamante-SiC, respectivamente, en sus compuestos con matriz de aluminio. Basándose en estas curvas se fabricaron diferentes materiales compuestos, cuyas composiciones y valores de conductividad térmica aparecen en la Tabla 3.

La Fig. 2 muestra micrografías de varios materiales compuestos en los que puede observarse cierta reactividad, correspondiente a los procesos que a continuación se indican:

sistema Al/diamante-diamante
 sobre la superficie del diamante: C (s, diamante) + Al (l) ⇒ Al₄C₃ (s)

sobre la superficie del diamante: C (s, diamante) + Al (l) \Rightarrow Al₄C₃ (s) sobre la superficie del SiC: 3 SiC (s) + 4 Al (l) \Rightarrow 3 Si (l) + Al₄C₃ (s)


Tabla 3. Resultados experimentales de conductividad térmica (K_c) para los materiales compuestos cuyas composiciones se indican (los valores marcados con * corresponden a la misma muestra).

X _A	D-D	K _c	D-SiC	Kc
	system	(W/mK)	system	(W/mK)
0	B1	693*	C1	222
0,1	A + B1	693 [*]	A + C1	243
0,2	A+B2	687	A + C2	269
0,3	A + B3	695	A + C3	312
0,4	A + B4	710	A + C4	362
0,5	A + B5	718	A + C5	415
0,6	A + B6	751	A + C6	503
0,7	A + B8	770	A + C7	605
0,8	A + B8	754	A + C7	667
0,9	A + B8	740	A + C7	686
1	А	693*	А	693 [*]



Fig. 2. Imágenes de microscopía electrónica de barrido de los sistemas Al/diamante-diamante (a y c) y Al/diamante-SiC (b y d) que contienen 70% de partículas de diamante A (MBD4 40/50) y 30% del tipo B (MBD4-230/270) o C (SiC-400), respectivamente.

La aparición de Al_4C_3 , aunque no es aconsejable para las propiedades mecánicas de estos materiales debido a su elevada fragilidad e higroscopicidad, parece que es necesaria si se pretende conseguir unas conductividades térmicas adecuadas (ver [3]). La formación de Si sobre la superficie de las partículas de SiC hace que éste se disuelva en el aluminio y que acabe por disminuir la conductividad térmica de la matriz de los



compuestos que contienen partículas de SiC. La Fig. 3 aporta una comparativa entre los valores experimentales obtenidos y los valores calculados con los modelos de predicción utilizados para las muestras de la Tabla 3. En general se observa un acuerdo perfecto entre valores experimental y teóricos, con la salvedad de que para aquellos compuestos con SiC se ha utilizado una conductividad para la matriz de 185 W/mK en vez del valor de 237 W/mK reportado en la Tabla 1.



Fig. 3. Conductividad térmica calculada (líneas) y experimental (puntos) de los sistemas diamante-diamante y diamante-SiC presentados en la Tabla 3 en función del contenido de partículas grandes (A – MBD4 40/50). El error asociado a las medidas es de 5%.

5. CONCLUSIONES

Los valores obtenidos para materiales compuestos Al/diamante-diamante y Al/diamante-SiC, a pesar de haber utilizado diamantes MBD4 de baja calidad, son los más elevados obtenidos hasta el momento para materiales compuestos de matriz aluminio con refuerzo de diamante. La combinación aquí propuesta de los modelos predictivos ofrece una herramienta potente y sencilla para el diseño de compuestos de matriz metálica con interés tecnológico.

6. REFERENCIAS

- 1. WEBER, L. TAVANGAR R. (2009) Diamond-based metal matrix composites for thermal management made by liquid metal infiltration potential and limits. *Adv Mater Res., 59, PP. 111–115.*
- 2. XUE, C. Yu, J.K. Zhu, X.M. (2011). Thermal properties of diamond/SiC/Al composites with high volume fractions. *Mater Des.*, *32*, *PP*. *4225–4229*.
- 3. MOLINA-JORDÁ, J.M. (2015). Design of composites for thermal management: Aluminum reinforced with diamond-containing bimodal particle mixtures. *Compos. Part A-Appl. S., 70, pp. 45-51.*
- 4. YU, A.B. STANDISH, N. (1988). An analytical-parametric theory of the random packing of spheres. *Powder Technol.*, 55, pp. 171-186.



Desgaste de aleaciones de aluminio y materiales compuestos de matriz de aluminio

L.M. Laorden, J. Rams, P. Rodrigo

Departamento de Matemática Aplicada, Ciencia e Ingeniería de Materiales y Tecnología Electrónica, Universidad Rey Juan Carlos, España. <u>lustolde.martinez@urjc.es</u>

RESUMEN

Los materiales compuestos de matriz de aluminio reforzados con partículas de carburo de silicio y fly-ash son excelentes candidatos para muchas aplicaciones tribológicas, como el sistema de frenado en automóviles. El estudio de la mejora en la resistencia a desgaste de las aleaciones de aluminio por la incorporación de diferentes partículas de refuerzo se ha llevado a cabo mediante ensayos por deslizamiento en seco pin-on-disc a temperatura ambiente.

Los materiales compuestos procesados por vía líquida objeto de estudio presentan mejores propiedades a desgaste que las aleaciones sin reforzar, si bien su comportamiento depende de la unión interfacial matriz-refuerzo y de la distribución de éste último. El volumen del refuerzo parece ser más relevante que el tamaño o la propia naturaleza del refuerzo. Los mecanismos principales de desgaste observados han sido abrasión, delaminación y oxidación.

PALABRAS CLAVE: Aluminio, SiC, partículas, reactividad interfacial, desgaste

1. INTRODUCCIÓN

En las últimas décadas ha aumentado notablemente el empleo y desarrollo de materiales compuestos de matriz metálica (MMCs) debido a la demanda de materiales ligeros de alta resistencia específica en la industria automotriz y espacial [1]. Los MMCs de matriz de aluminio reforzados con SiC exhiben excelentes propiedades mecánicas y resistencia al desgaste al soportar elevadas tensiones gracias a la transferencia y distribución de la carga aplicada desde la matriz dúctil al refuerzo [2, 3].

Entre los distintos refuerzos discontinuos, las partículas de fly-ash son refuerzos baratos y de baja densidad, producidas como residuo sólido de la combustión de carbón en centrales térmicas. Sus constituyentes principales son SiO₂ and Al₂O₃. La incorporación de partículas de fly-ash a las aleaciones de aluminio mejora sus propiedades a desgaste, amortiguadoras, dureza y rigidez, en conjunto con una baja densidad [5, 6].

El objetivo de este este estudio es contrastar el comportamiento a desgaste de distintos materiales compuestos de aluminio reforzados para evaluar la influencia en el mismo del tipo, tamaño y fracción en volumen del refuerzo.



2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Los materiales compuestos fueron fabricados mediante el método *stir-casting* utilizando dos aleaciones Aluminio-Silicio, A356 y A380, y dos tipos de refuerzos cerámicos discontinuos, SiCp y partículas de fly-ash. Se han empleado SiCp de 15,3 y 52,0 μ m, de tamaño medio. Las partículas fly-ash, comercializadas con el nombre de Mintron7TM, presentan un tamaño medio de 13,5 μ m. Las fracciones en volumen en refuerzo fueron de 5, 10 y 20 % para SiCp, y de 5 y 10 % para fly-ash.

Los ensayos de deslizamiento en seco *pin-on-disc* se desarrollaron en un tribómetro Microtest MT/10/SCM a temperatura ambiente. La carga aplicada fue de 11 N a una velocidad de 0,15 ms⁻¹ durante 500 m. Se emplearon pines de material compuesto con un tamaño de 4,5 × 4,5 × 18 mm³ y discos de la aleación A380 como contracuerpos. Ambos elementos fueron pulidos y se pesaron antes y después de los ensayos.

El volumen de material desgastado y los valores de dureza de cada material, se han empleado en el cálculo de la tasa de desgaste, K, de acuerdo a la Ley de Archard, ecuación (1), para corroborar los mecanismos de desgastes producidos en el ensayo [4].

$$\frac{V}{L} = K \frac{W}{H} \tag{1}$$

Donde, V es el volumen desgastado, L es la distancia recorrida, K es la tasa de desgaste, W es la carga normal aplicada durante el ensayo y H es la dureza Vickers del material ensayado.

Las superficies, productos (*wear debris*) de degaste y los cortes transversales de los pines de los materiales ensayados se estudiaron mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Energía Dispersiva de Rayos X (EDX).

3. RESULTADOS Y DISCUSION

Las pérdidas de masa por unidad de longitud recorrida de los pines de material compuesto y de los contracuerpos se presentan en las figuras 1 a y 1 b, respectivamente. A su vez, los valores estimados de la constante de Archard "K" (1) se recogen en el eje derecho de la figura 1 a.



Fig. 1. Mass loss of: a) pins and calculated values of "K", b) counterparts.



Las pérdidas de masa durante el deslizamiento de la aleación A356 sobre la A380 (Fig. 1 a) resultaron ser menores que las de esta última sobre sí misma. En los materiales compuestos A356/SiC, la masa desprendida para un 5 % de partículas de 15,3 μ m de tamaño medio es superior a la aleación, pero disminuye fuertemente con la cantidad de refuerzo, alcanzándose ganancia de masa para el pin con un 20 % refuerzo. En partículas de masa es inferior a la aleación sin reforzar. Para los refuerzos fly-ash, las pérdidas de masa resultaron ser menores que los de la aleación sin reforzar, y a su vez disminuyen con el porcentaje de refuerzo.

La tendencia observada en las pérdidas de masa de los contracuerpos (Fig. 1b) parece ser inversa a la mostrada por los pines, excepto para fly-ash, donde los contracuerpos muestran tendencias similares a los pines.

Cuando la aleación A356 se desliza sobre la A380 (Fig. 2a), se forma una huella de desgaste que presenta surcos longitudinales y grietas perpendiculares a la dirección de deslizamiento. Se observa deformación plástica extensiva en forma de capas superficiales decohesionadas y aplastadas durante el deslizamiento. Además, las superficies desgastadas muestran fragmentos de material en forma de pequeñas partículas (gris claro) que pueden haber sido arrancadas de la superficie durante el ensayo.



Fig.2. Worn surfaces of the pins for the following composites: a) A356 alloy,
b) A356/20SiC_{15,3µm}, c) A356/10SiC_{52,0µm}, d) A380/10fly-ash.



La zona desgastada en el material compuesto A356/5SiC_{15.3µm} (Fig. 2b), presenta signos más suaves de deformación que los observados en las aleaciones, junto con huecos y líneas de abrasión en la dirección de deslizamiento y grietas que atraviesan las pistas de desgaste. También se observan zonas donde se han arrancado fragmentos superficiales. Una característica notable de esta superficie desgastada es la gran cantidad de material eliminado durante el proceso en forma de partículas de pequeño tamaño. Las superficies de desgaste de los materiales compuestos A356/10SiC_{52,0µm} (Fig. 2c) muestran líneas de abrasión más anchas y profundas que las observadas con partículas más pequeñas. Las superficies desgastadas de los compuestos A380/fly-ash (Fig. 2d) presentan rasgos similares; también son frecuentes las grietas, los grandes huecos con aglomerados de fly-ash en su interior, y partículas aisladas en la superficie.

La figura 3a muestra la forma y composición de las partículas generadas durante el desgate del material compuesto A356/20SiC_{15,3µm}, observándose dos morfologías: grandes láminas arrancadas de la superficie; y partículas de pequeño tamaño. Ambas están compuestas de aluminio, silicio, cobre y oxígeno, lo que indica que están constituidas fundamentalmente por fragmentos desprendidos de la matriz.

La evolución típica del coeficiente de fricción durante el desgaste del material compuesto $A356/5SiC_{15,3\mu m}$ frente a la distancia de deslizamiento se muestra en la figura 4a. Tras un periodo inicial de transición, en el cual se produce una brusca disminución del coeficiente, después su valor se mantiene constante durante el resto del ensayo cuando el desgaste es homogéneo. Esta tendencia también se observó para el resto de materiales ensayados. La figura 4 b recopila los coeficientes de fricción medios.



Fig.3. SEM image and EDS mapping of the debris generated during the wear test of the A356/20SiC_{15,3µm} composite.



Fig.4. a) Friction coefficient of the tested A356/5SiC15,3μm composite against sliding distance; b) Friction coefficients of the tested materials.

Por un lado, los materiales A356/SiC presentan la misma tendencia en el coeficiente de fricción con el porcentaje de refuerzo para los dos tamaños de partícula considerados. Un 5 % de refuerzo aumenta el coeficiente de fricción de la aleación, mientras que éste valor disminuye fuertemente a mayores porcentajes de refuerzo. Por otro lado, se observa que el coeficiente de rozamiento aumenta con el tamaño de partícula. Estos resultados concuerdan con las pérdidas de masa en las superficies de desgaste, donde los mayores porcentajes de partículas de SiC originan las menores perdidas de masa y coeficientes de rozamiento, demostrando la mejora en la resistencia al desgaste de las aleaciones por la incorporación del refuerzo. Este comportamiento ha sido observado por diversos autores, comúnmente se acepta que el coeficiente de fricción disminuye con la fracción volumétrica y aumenta con el tamaño de las partículas de refuerzo [5]. Las desviaciones observadas se asocian a los casos donde el refuerzo no se distribuye homogéneamente.

La figura 5 muestra los mapas de composición EDX de las secciones transversales de los pines de los materiales A356/10SiC15, 3μ m (Fig. 5a) y A380/10fly-ash (Fig. 5b). Con refuerzos SiC, se revela la presencia de grandes porciones de material arrancado de la superficie y bajo los cuales se observa una capa continua de deformación formada por una capa de material mezclado mecánicamente (MML) y una región de material deformado plásticamente. En los compuestos A380/fly-ash se observan fueron grietas en la matriz y en los precipitados ricos en cobre y hierro.



Fig. 5. Cross sections the tested pins of the following composite materials: a) A356/10SiC_{15,3µm}, b) A380/10fly-ash.



En definitiva, en los mecanismos de desgaste de los materiales compuestos estudiados, el desgaste por abrasión cobra importancia con el aumento en el tamaño de las partículas de refuerzo, junto con los mecanismos de delaminación y fatiga. Mientras que el desgaste por oxidación lo hace con el porcentaje de refuerzo. La forma de los productos de desgaste indica que pueden ser el resultado del desgaste por delaminación y fatiga de los materiales en contacto, junto con la formación de un tercer cuerpo en forma de partículas abrasivas. Los microanálisis EDX señalan que los debris generados están formados por fragmentos de matriz de aluminio parcialmente oxidados durante el desgaste, partículas de SiC fracturadas y, la presencia de cobre indica que también hay fragmentos del contracuerpo. En los materiales compuestos ensayados, las capas MML observadas en su superficie han resultado ser beneficiosas para el comportamiento al desgaste de los mismos especialmente a elevadas fracciones de SiC.

4. CONCLUSIONES

- La incorporación de partículas de SiC y fly-ash a la aleación A356 da lugar a materiales compuestos con una resistencia mejorada respecto a la aleación sin reforzar.

- Porcentajes de SiC del 10 y 20 %, para los dos tamaños de partícula considerados ofrecen propiedades tribológicas superiores a las correspondientes aleaciones. También se mejora el comportamiento a desgaste con el aumento del tamaño de partícula. Los resultados óptimos se han obtenido para un 20 % de SiCp de 15,3 μ m de tamaño medio.

- Los mecanismos principales de desgaste observados han sido delaminación, oxidación y abrasión.

- Se han generado capas MML en los materiales A356/SiC con consecuencias positivas para la respuesta a degaste del material compuesto.

REFERENCIAS

- 1. T. MA, H. YAMAURA, D.A. KOSS, R.C. VOIGT "Dry sliding wear behavior of cast SiC-reinforced Al MMCs". *Materials Science and Engineering A*, Vol. 360, pp 116-125, 2003.
- N. NATARAJAN, S. VIJAYARANGAN, I. RAJENDRAN "Wear behaviour of A356/25SiCp aluminium matrix composites sliding against automobile friction material". *Wear*, Vol. 261, pp 812-822, 2006.
- 3. R.L. DEUIS, C. SUBRAMANIAN, J.M. YELLUP "Dry sliding wear of aluminium composites A review". *Composites Science and Technology*, Vol. 57, pp 415-435, 1997.
- 4. R.K. UYYURU, M.K. SURAPPA, S. BRUSETHAUG "Tribological behaviour of Al-Si-SiCp composites/automobile brake pad system under dry sliding conditions". *Tribology International*, Vol. 40, pp 365-373, 2007.
- 5. SUDARSHAN, M.K. SURAPPA "Synthesis of fly ash particle reinforced A356 Al composites and their characterization". *Materials Science and Engineering A*, Vol. 480, pp 117-124, 2008.
- T.P.D. RAJAN, R.M. PILLAI, B.C. PAI, K.G. SATYANARAYANA, P.K. ROHATGI "Fabrication and characterisation of Al-7Si-0.35Mg/fly ash metal matrix composites processed by different stir casting routes". *Composites Science and Technology*, Vol. 67, pp 3369-3377, 2007.



Comportamiento a corrosión de recubrimientos Al-SiCp sobre ZE41

P. Rodrigo, A. Riquelme, M.D. Escalera, J. Rams,

Departamento de Matemática Aplicada, Ciencia e Ingeniería de Materiales y Tecnología Electrónica, Universidad Rey Juan Carlos, España.

pilar.rodrigo@urjc.es

RESUMEN

Las aleaciones de magnesio son los metales más ligeros usados como materiales estructurales. Su ligereza, su alta resistencia específica y su gran versatilidad hacen que este material sea una buena elección para aplicaciones aeroespaciales, transportes y aplicaciones tanto militares como civiles. De entre las aleaciones de magnesio, la ZE41 es una aleación de magnesio que contiene Zn, tierras raras y zirconio, y que tiene buenas propiedades mecánicas a temperatura ambiente y a elevadas temperaturas debido al endurecimiento por precipitación. Sin embargo, existen algunos inconvenientes que restringen la aplicación de estas aleaciones, especialmente su baja resistencia al desgate.

El uso de recubrimientos es una de las estrategias más efectivas para mejorar las propiedades tribológicas de estas aleaciones. Los recubrimientos de aluminio proporcionan protección contra la corrosión, pero tienen una resistencia limitada al desgaste. Añadir partículas de SiC (SiCp) a los recubrimientos de aluminio forma un material compuesto de matriz de aluminio que permite obtener buenas propiedades superficiales, manteniendo la baja densidad del magnesio.

Además de estudiar la mejora obtenida debido al recubrimiento de material compuesto sobre el magnesio, es necesario evaluar el comportamiento a corrosión de estos materiales recubiertos para tener un conocimiento global de sus propiedades superficiales. En el presente trabajo de investigación se evalúa la resistencia a la corrosión, en disolución aireada de 3.5% NaCl, de diferentes recubrimientos Al-SiCp sobre ZE41.

PALABRAS CLAVE: Recubrimientos, aluminio, magnesio, carburo de silicio, silicio, titanio, refuerzo, corrosión.

1. INTRODUCCIÓN

Las aleaciones de magnesio son los metales estructurales de mayor ratio resistenciapeso, pero su baja resistencia a la corrosión limita las aplicaciones de las aleaciones sin protección superficial [1]. De entre las aleaciones de magnesio, aquellas con alto contenido en zinc, zirconio o aluminio tienen menor resistencia a la corrosión [2]. Uno



de los métodos más efectivos para prevenir la corrosión consiste en el uso de recubrimientos. La técnica de plaqueado láser (*laser cladding*) es un proceso de fabricación eficaz para la obtención de recubrimientos de material compuesto, ya que comparado con otros métodos de fabricación convencionales como son la proyección térmica o la soldadura por arco, las capas superficiales obtenidas tienen mejores propiedades mecánicas, baja dilución, buena unión metalúrgica y pocos defectos metalúrgicos [3].

Los materiales compuestos de matriz de aluminio reforzados con partículas cerámicas presentan una buena combinación de sus elevadas propiedades tribológicas sin sacrificar la resistencia a la corrosión de las aleaciones de aluminio [4-5]. Las partículas de SiC son excelentes materiales de refuerzo debido a sus alta dureza y estabilidad química, sin embargo, a altas temperaturas tienen a reaccionar en el aluminio fundido y formar Al_4C_3 , el cual tienen carácter higroscópico [6]. Los recubrimientos de Al/SiCp sobre aleaciones de magnesio generan la formación de intermetálicos de magnesio, debido a la mezcla de la matriz de aluminio y el sustrato de magnesio en el baño fundido. Estos intermetálicos aumentan la dureza de dicho material compuesto. Por otro lado, los materiales compuestos de Mg/SiCp sin aluminio tienen una baja resistencia a la corrosión y pobre resistencia interfacial [7]. La adicción de aleantes, como el titanio y el silicio a la matriz de aluminio evita la formación de Al_4C_3 .

En este trabajo de investigación describe y compara el comportamiento a corrosión de en solución aireada 3,5% NaCl de una aleación magnesio-zinc ZE41 sin recubrir y recubierta con diferentes materiales compuestos Al/SiCp con y sin titanio y silicio fabricados mediante la técnica de láser cladding.

2. MÉTODO EXPERIMENTAL

Se realizan recubrimientos de material compuesto Al-SiCp sobre una aleación de magnesio Ze41 de composición 4.09 % p. Zn; 1.68 % p. tierras raras (Pr + Nd + L + Ce); 0.68 % p. Zr; 0.6% p. O; 0.03% p. Mn y balance en Magnesio. Los sustratos de tamaño 45 x 45 x 10 mm³ fueron previamente atacados químicamente en H₂SO₄ 10%v. a 25°C durante 5s. Se estudiaron 3 materiales compuestos Al12%Si-30%SiCp: (1) Al40%Si-30%SiC, (2) Al12%Si-20% SiC-20%Ti. Los materiales compuestos fueron aportados en polvo (características en tabla 1) y mezclados en molino de bolas durante 5h.

Tabla 1. Características del material utilizado				
SiC	Al12%Si	Si	Ti	
Navarro S.A F-360	Metco 52C-NS	Alfa Aesar	Alfa Aesar	
Pureza: 99.7%	Pureza: 99.9%	Pureza: 99.5%	Pureza: 99.5%	
D50 : 26.2 μm	D50: 71 µm	D50 : 44 μm	D50 : 74 μm	
ρ: 2-2.25 g·cm ⁻³	ρ: 2.7 g·cm ⁻³	ρ: 2.33 g·cm ⁻³	ρ: 1.6-2.1 g·cm ⁻³	

En el proceso de láser cladding se utilizó un láser de diodo de alta potencia (1300W) (ROFIN DL013S) con longitud de onda entre 808 y 940nm, cabezal coaxial Fraunhofer IWS COAX 8 y control de temperatura mediante plato calefactor. El foco del polvo se



encuentra a 13mm por debajo del cabezal. Se utilizó Ar como gas protector (4.5atm y $0.05 \ l \cdot s^{-1}$). Se utilizó una potencia de haz láser de 650W y una velocidad del haz láser de 17mm/s. El caudal de alimentación de polvo fue de 3g/min y el espaciado entre pasadas del haz láser fue de 0.7mm.

Las medidas de impedancia electróquímica fueron realizadas en una solución aireada de 3,5 % NaCl, a temperatura ambiente (22 ± 1 °C). El área de trabajo fue de 1cm². Para la toma de datos se utilizó un montaje de tres electrodos conectado a un potenciostato AUTOLAB PGSTAT30 con software analizador de frecuencias: el electrodo de trabajo fue la aleación a ensayar, mientras que el contraelectrodo y el electrodo de referencia fueron grafito y Ag/AgCl respectivamente. Previamente al inicio de la toma de medidas se mantuvieron las muestras durante 60min en las condiciones del potencial de corrosión (E_{corr}) hasta alcanzar un estado estacionario. Se calcularon la resistencia a la polarización (Rp) a diferentes tiempos de inmersión hasta 168h aplicando un potencial de ± 10 mV por encima del E_{corr} con una velocidad de barrido de 1mV/s [8]. Las medidas de polarización anódica-catódica se llevaron a cabo con una velocidad de barrido de 1mV/s desde -400 a 300mV con respecto al E_{corr} y con una densidad de potencia límite de 5mA/cm². La velocidad de barrido es ligeramente superior a la sugerida en el estándar (0.16mV/s) pero se ha comprobado que no afecta a los resultados obtenidos.

Se analizaron las superficies de los recubrimientos, así como sus cortes transversales y se identificaron los productos de corrosión mediante microscopio electrónico de barrido (SEM) equipado con un espectrómetro de dispersión de rayos X y mediante difracción de rayos X.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Fig. 1 muestra las curvas de polarización del sustrato sin recubrir y de los diferentes recubrimientos después de 1h de inmersión (Fig. 1.a) y de 168h de inmersión (Fig. 1.b) en solución aireada de 3.5%NaCl. Se observa que la curva anódica-catódica de todos los materiales se desplaza hacia potenciales de corrosión (E_{corr}) más altos, es decir más nobles, para todos los materiales al aumentar el tiempo de inmersión. Sin embargo, la evolución de la densidad de corriente de corrosión (i_{corr}) no es tan clara, se aprecia una disminución significativa de ésta para la aleación ZE41 sin recubrir pero en los materiales recubiertos la i_{corr} depende del recubrimiento. Se distinguen ligeras disminuciones para los recubrimientos con AlSiCp y AlSiCp-Si pero en el caso del recubrimiento AlSiCp-Ti se mantiene prácticamente igual, independientemente del tiempo de inmersión.

La fig. 2a muestra la evolución del E_{corr} frente al tiempo de inmersión en la disolución de NaCl. Se observa que el E_{corr} aumentó con el tiempo durante el primer día de la inmersión pero permaneció prácticamente estable durante tiempos superiores a 24 horas en todos los casos, con la excepción del AlSiC-Ti, en el cual disminuye el potencial gradualmente a partir del primer día hasta alcanzar un valor prácticamente igual al inicial. La Fig. 2b muestra la variación de la resistencia a la polarización con el tiempo de inmersión. En todos los casos la resistencia a la polarización aumenta con el tiempo, siendo este aumento más significativo en el caso de la ZE41 sin recubrimiento.



Estos resultados reflejan que la velocidad de corrosión de todos los materiales va disminuyendo según aumenta el tiempo de inmersión, esta disminución es más acusada en la ZE41 debido a que los productos de corrosión que se forman sobre la superficie tienen cierto carácter protector. Tal como reflejan los resultados, los recubrimientos tienen un potencial más noble que la propia aleación de magnesio, esto implica que cualquier heterogeneidad microestructural en el recubrimiento debida a una distribución no homogénea de constituyentes, como a defectos del recubrimiento que dejen el sustrato al descubierto, propicia la formación de una pila galvánica entre el recubrimiento (más noble) y el sustrato (más activo) y, por tanto, la formación de picaduras. A esto hay que añadir las características propias del proceso de recubrimiento que se está empleando. Debido a las características del haz láser y al proceso de láser cladding, durante el procesado se forma un plasma de magnesio en la superficie del sustrato y parte de este magnesio se entremezcla con la matriz de aluminio del recubrimiento dando lugar a intermetálicos Al-Mg y Mg-Si, los cuales aumentarían la velocidad de corrosión.



Fig. 1. Curvas de polarización de los materiales ensayados; a) 1h de inmersión; b) 168h de inmersión.



Fig. 2. a) Potencial de corrosión (E_{corr}) frente a tiempo de inmersión; b) resistencia a la polarización (R_p) frente a tiempo de inmersión.



Se analizaron mediante SEM y EDX tanto las superficies de corrosión como los cortes transversales de las mismas para identificar la morfología y composición de los productos de corrosión y tratar de comprender los mecanismos de corrosión implicados. Se observó que la superficie de la aleación ZE41 (Fig. 3.a) se encuentra cubierta por una capa continua de productos de corrosión y su análisis EDX (Fig. 3.b) muestra un alto contenido en concentración de Mg, O, Na y Cl. La morfología y la composición de estos productos corresponderían a la formación de Mg(OH)₂, observados en trabajos anteriores [9]. Tanto el Na como el Cl provienen del propio electrolito.



Fig. 3. Corrosión ZE41 a) morfología superficial; b) análisis EDX.

Las figura 4 muestra el corte transversal del material AlSiC-Si y los análisis EDX de las distintas zonas. La mayor parte de los productos de corrosión están formados por $Mg(OH)_2$ y se encuentran localizados en la intercara sustrato-recubrimiento, lo que corrobora la formación de pilas.



Fig. 4. Corrosión AlSiC-Si a) corte transversal; b) análisis EDX.

3. CONCLUSIONES

En el estudio del comportamiento a corrosión de recubrimiento AlSiC sobre sustrato de aleación de magnesio ZE41, desarrollados para mejorar el comportamiento a desgate del sustrato, se ha observado que los recubrimientos tienen en todos los casos E_{corr} más



nobles que el sustrato y esta nobleza se mantiene durante todo el tiempo de inmersión. Sin embargo, la velocidad de corrosión del sustrato es más baja que la de los recubrimientos debido a la formación de una capa de productos de corrosión con cierto carácter protector.

En los materiales recubiertos se aprecian dos mecanismos. El primero está asociado a la propia microestructura de la capa. Ésta no es homogénea, presenta además de los constituyentes propios del material compuesto, la incorporación de parte del Mg del sustrato al recubrimiento que modifica la microestructura y provoca la formación de micropilas en el recubrimiento, lo que acelera la corrosión. El segundo estaría asociado a defectos como porosidad o variaciones de espesor en el recubrimiento que facilite el acceso del electrolito hasta la intercara sustrato-recubrimiento, que propiciaría un mecanismo de corrosión por resquicio.

AGRADECIMIENTOS

Se agradece el soporte económico al Ministerio de Economía y Competitividad (MEC 30013/0020/001) y a la Universidad Rey Juan Carlos.

REFERENCIAS

- 1. A. YAMAMOTO, A. WATANABE, K. SUGAHARA, H. TSUBAKINO, S. FUKUMOTO, (2001). Improvement of corrosion resistance of magnesium alloys by vapor deposition. *Scripta Materialia.*, 44 pp 1039.
- 2. G. SONG, (2005) Recent Progress in Corrosion and Protection of Magnesium Alloys Advanced Engineering Materials. 7 pp 563.
- 3. M. ZHONG, W. LIU. (2010) Laser surface cladding: the state of the art and challenges. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part C: Journal of Mechanical Engineering Science.* 224 (5) pp1041-1060.
- 4. J.A HOOKER Y, P.J. DOORBAR. (2000). Metal matrix composites for aeroengines. *Journal of Materials Science & Technology*. 16 pp 725–731.
- 5. F.H. FROES. (1994). Advanced metals for aerospace and automotive use. *Materials Science and Engineering: A 184 pp 119–133*.
- 6. A. UREÑA, P. RODRIGO, L. GIL, M.D. ESCALERA, J.L. BALDONEDO. (2001). Interfacial reactions in an AI–Cu–Mg(2009) /SiCw composite during liquid processing. Part I. Casting. *Journal of Materials Scienc.* 36 pp 419–428.
- B.J. ZHENG, X.M. CHEN, J.S. LIAN. (2010). Microstructure and wear property of laser cladding Al+SiC powders on AZ91D magnesium alloy. *Optics and Laser in Engineering.* 48 pp 526-532.
- 8. ASTM G59-97.(2001). Annu. Book ASTM Stand. 03.02, Section 3.
- 9. M.CAMPO, M.CARBONERAS, M.D. LÓPEZ, B. TORRES, P.RODRIGO, E.OTERO, J.RAMS. (2009). Corrosion resistance of thermally sprayed Al and Al/SiC coatings on Mg. *Surface & Coatings Technology. 203 pp 3224-3230*.



Desarrollo de uniones estructurales por soldadura fuerte entre materiales compuestos W/SiC con EUROFER para el reactor nuclear de fusión DEMO

J. de Prado¹, M. Sánchez¹, A. Ureña¹, Aljaz Ivekovic², Sasa Novak²

¹Departamento de Matemática Aplicada, Ciencia e Ingeniería de Materiales y Tecnología Electrónica. Universidad Rey Juan Carlos. España. ² Departamento de Materiales Nanoestructurados del Instituto Jozef Stefan, Eslovenia.

RESUMEN

El wolframio es uno de los materiales seleccionados para actuar como primera pared en los futuros reactores de fusión debido a sus buenas propiedades termoquímicas. Dentro del reactor se encuentran varios componentes que presentan uniones entre wolframio y un acero de baja activación denominado EUROFER, el desarrollo de estas uniones representan un reto para el correcto desarrollo del futuro reactor.

El objetivo del presente trabajo es el desarrollo de uniones de material compuesto de W/SiC - EUROFER mediante la técnica de soldadura fuerte. El material de relleno seleccionado es una mezcla de polvos metálicos de composición Cu-20Ti, con un ligante polimérico en diferentes proporciones. Se han llevado a cabo estudios de caracterización microestructural, soldabilidad y mecánica de las uniones. Los resultados muestran una buena continuidad del material de relleno a lo largo de la unión. Sin embargo, se obtiene una baja resistencia a cizalla debido a la alta porosidad que presenta el sustrato de W/SiC.

PALABRAS CLAVE: EUROFER, wolframio/SiC, soldadura fuerte, fusión, divertor.

1. INTRODUCCIÓN

El desarrollo de nuevos materiales es una de las claves para el desarrollo del futuro reactor de fusión nuclear (DEMO). Los materiales seleccionados deben cumplir una serie de requerimientos como soportar altas temperaturas y flujos neutrónicos sin activarse.

En la parte inferior del reactor se encuentra un componente fundamental denominado divertor, cuya función es la de eliminar las cenizas y el calor residual provenientes de las reacciones nucleares del plasma. Este componente presenta un diseño modular que ayuda a reducir las tensiones residuales se basa en el empleo de un pequeño *tile* de W puro unido a su vez a un *thimble* de una aleación de W. El conjunto de la unidad está soportado por un acero ferrítico-martensítico de baja activación [1].

Las uniones entre diferentes componentes dentro del reactor es uno de los retos pendientes de resolver debido a la dificultad de unir materiales como el wolframio, debido a su alto punto de fusión, y a la dificil geometría de estos componentes. Entre las



diferentes técnicas de soldeo estudiadas se encuentra la soldadura por difusión [2,3], soldadura de composición gradual [4,5] y la soldadura fuerte [6]. Sin embargo, la técnica de soldeo fuerte es la técnica más adecuada para unir estos materiales debido al efecto limitado que tiene en los sustratos. Los materiales usados como relleno deben cumplir una serie de requisitos como es presentar un punto de fusión por encima de la temperatura de trabajo y una composición libre de elementos activables bajo un flujo neutrónico.

En el presente trabajo se ha estudiado la soldabilidad de dos componentes de W/SiC y EUROFER utilizando como material de relleno Cu-20Ti con un 5% de ligante. La caracterización de las uniones se ha llevado a cabo desde el punto de vista microestructural y mecánico.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1 Materiales y proceso de soldeo fuerte

El material compuesto de W/SiC ha sido suministrado por el departamento de Materiales Nanoestructurados del Instituto Jozef Stefan, (Lubliana, Eslovenia) con geometría cilíndrica de diámetro 13 mm con dos espesores diferentes. Las probetas de espesor de 1,5 mm se han usado para caracterización microestructural de la soldadura mientras que las probetas de espesor de 5 mm se han usado para los ensayos de resistencia a cizalla. El proceso de fabricación consiste en una mezcla de polvos de W y SiC en proporción 87/13 para después llevar a cabo el proceso de densificación a 1700 °C. El EUROFER97 presenta una microestructura ferrítico-martensítico y una composición nominal característica de estos aceros. Las probetas se cortaron de una placa dejando expuesta un superfície de 6 x 7 mm².

Los polvos metálicos usados en la fabricación del material de relleno fueron polvos de Ti (pureza 99.95 %, 200 *mesh*) suministrados por *Alfa Aesar* y polvos de Cu (99,9 %, 100 *mesh*) suministrados por *Stream Chemical*. El ligante polimérico usado es polipropilen carbonato PPC (QPAC 40®) suministrado por *Empower Materials Inc*.

La preparación de ambos sustratos se realizó desbastándolos con papel de carburo de silicio hasta un tamaño de partícula de 4000. La fabricación del material de relleno se llevó a cabo mezclando los polvos de Cu y Ti en proporción 80/20 junto con un ligante polimérico, el conjunto de la mezcla se lamina para darle el espesor deseado (aproximadamente 250 µm) y se corta con la geometría requerida.

Los ensayos de soldabilidad se han llevado a cabo en un horno de vacío con una presión residual de 10^{-6} mbar a la temperatura de soldeo (960 °C) durante 10 min. La rampa de calentamiento y enfriamiento fue de 5 °C/min.

2.2. Técnicas de caracterización

El estudio microestructural y análisis de la superficie de fractura se ha llevado a cabo mediante microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido ambiental (*Philips XL-30 ESEM* equipado con EDX). Los ensayos de resistencia a cizalla se han llevado a cabo en una *UTM MTS Insight*. El ensayo se llevó a cabo a una velocidad de 1 mm/min.



3. RESULTADOS

3.1 Caracterización del material base W/SiC

El sustrato presenta una porosidad evidente de un 8,1 % en el caso de las probetas con diámetro 1,5 mm (figura 1a) y de 27 % en el caso de las de diámetro 5 mm. La microestructura del material está compuesta de granos de W_5Si_3 y W_2C (figura 1 b) y W. Esta microestructura es el resultado de la reacción que tiene lugar entre los polvos de W y SiC durante el proceso de densificación a altas temperaturas al que ha sido sometido el material.



Fig. 1. Imágenes de a) MO y b) FEG-SEM de la microestructura del material base W/SiC

3.2. Caracterización de las soldaduras

El estudio del corte transversal de la soldadura mediante lupa muestra la propagación de una grieta a través del sustrato de W (figura 2 a). El agrietamiento se debe a las tensiones generadas por la diferencia de los coeficientes de expansión térmica de ambos materiales ($\alpha_w = 4,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_{Eurofer} = 13 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$). La fractura se inicia en los extremos de la soldadura, propagando hacia el interior del sustrato de W-SiC, forma típica del fallo causado en uniones heterogéneas entre materiales con elevadas diferencias de CET. En este caso, la elevada porosidad residual en el material compuesto, asociado su fragilidad favorece este tipo de fallo, que no se localiza en la unión soldada. Esto último prueba la elevada resistencia de la soldadura fuerte generada.

La unión presenta buena continuidad a lo largo de la soldadura, alcanzando un 100 % de contacto (figura 2 b). La microestructura de la soldadura es heterogénea, formada por zonas claras ricas en cobre que presentan en su interior estructuras aciculares y otras zonas más oscuras ricas en titanio (figura 3a).





Fig. 2. a) Imagen mediante lupa de la unión W/SiC-EUROFER. b) Detalle de la soldadura.

En la zona del EUROFER próxima a la intercara se observa la precipitación de carburos de Ti en el límite de grano hasta una distancia de unas 12 μ m (figura 3b). A continuación, se observa la formación de una capa de aproximadamente 1 μ m de espesor, formada por elementos aleantes del acero que han difundido como consecuencia del proceso térmico al que ha sido sometido. Por último, se observa la precipitación de carburos de Ti y varias fases cuyas tonalidades son más claras (más ricas en cobre) a medida que se adentra en la soldadura.



Fig. 3. Micrografias de SEM de la unión W/SiC-EUROFER. a) Vista general de la unión. b) Detalle de la intercara EUROFER-Soldadura. c) Detalle de la intercara W/SiC-Soldadura.



La mitad inferior de la soldadura (figura 3c), presenta una microestructura diferente al resto de la unión. Se observa la formación de precipitados de diferentes tonalidades, a medida que la tonalidad es más oscura mayor es su contenido en Ti presenta. Estos precipitados presentan en su composición silicio proveniente del material base.

3.3. Caracterización mecánica

Los ensayos de resistencia a cizalla muestran unos valores de resistencia de 52 ± 36 MPa. La resistencia obtenida es baja y con una alta dispersión, los resultados obtenidos usando la misma técnica pero diferente material de aporte muestran resistencias de alrededor de 100 MPa [6]. La resistencia a cizalla se ve afectada por la porosidad del sustrato siendo más difícil controlar el proceso cuando se utilizan sustratos con una mayor porosidad, esta porosidad afecta a lo mojabilidad del material de aporte sobre el sustrato y a la interacción entre ambos compuestos.

La realización de uniones soldadas por otras técnicas diferentes conlleva un aumenta de la resistencia ya que aplican temperaturas más altas y tiempos más largos dando lugar a una mayor interacción del W con el material de aporte [7]. En este tipo de uniones esta intercara es la más débil cuando se ensaya la resistencia a cizalla, por lo que una mayor interacción da lugar un aumento de dicha resistencia.



Fig. 4. Fractografías de los sustratos tras el ensayo de resistencia a cizalla. a) Imagen de lupa de ambos sustratos. b) Imagen de SEM del sustrato de W. c) Imagen de SEM del sustrato de EUROFER.

El sustrato de W se ha fracturado como consecuencia de las grietas preexistentes, como se observaba en la caracterización microestructural, lo que ha podido ocasionar a su vez la fractura de la unión.



4. CONCLUSIONES

Las uniones de W/SiC-EUROFER mediante soldadura fuerte usando como material de relleno Cu-20Ti 5%PPC muestran una buena continuidad a lo largo de la soldadura. Sin embargo, al tratarse de un material poroso permite la incorporación a estos poros de material de relleno generando altas tensiones residuales durante el ciclo térmico. El W al tratarse de un material frágil no es capaz de soportar estas tensiones fracturándose en zonas de mayor concentración de porosidad.

La falta de una fusión homogénea que rellene la unión hace que la superficie real de contacto varíe respecto a los diferentes ensayos dando lugar a la alta dispersión en los valores obtenidos. Ambos factores, la falta de fusión homogénea y la presencia de grietas preexistentes, afecta a la calidad de la unión lo que se refleja en la baja resistencia a cizalla obtenida.

La consecución de sustratos menos porosos puede dar lugar a una mejora sustancial en la resistencia mecánica de las uniones, ya que como se observa en los sustratos con menor porosidad, usados para la caracterización microestructural, se produce una fusión más homogénea del material de relleno favoreciendo el contacto del sustrato.

AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer el apoyo económico de la comunidad de Madrid a través del programa Multimat-Challenge (S2013/MIT-2862) y al programa EUROFUSIÓN "Scalable production of fillers and brazing parameters of W-composites and W-W joints", WPMAT-HHF Materials.

REFERENCIAS

- 1. P. NORAJITRA, L.V. BOCACCCCINI, A. GERVASH, R. GINIYATULIM, N. HOLTEIN, T. IHLI ET AL. Development of a helium-cooled divertor: material choice and technological studies. J. Nucl. Mater, 367–370 (2007), pp. 1416–1421.
- 2. W.W. BASUKI, JARIR AKTAA. Diffusion bonding between W and EUROFER97 using V interlayer. J. Nucl. Mater., 429 (2012), pp. 335-340
- 3. W.W. BASUKI, J. AKTAA. Fusion Eng. Des, 86, Issues 9-11 (2011) 2585-2588
- 4. H. GREUNERA, H. BOLT et al. Vacuum plasma-sprayed tungsten on EUROFER and 316L: Results of characterization and thermal loading tests. Fusion Eng. Des. 75–79, (2005), pp. 333–338.
- T. WEBER, M. STÜBER, S. ULRICH, R. VABEN, W.W. BASUKI, J. LOHMILLER, W. SITTEL, J. AKTAA. Functionally graded vacuum plasma sprayed and magnetron sputtered tungsten/EUROFER97 interlayers for joints in helium-cooled divertor components. J. Nucl. Mater, 436, Issues 1–3 (2013), pp. 29-39.
- 6. P.NORAJITRA, S.ANTUSCH, R. GINIYATULIN et al. Current state-of-the-art manufacturing technology for the He-cooled divertor finger. J. Nucl. Mater, 417 (2011), pp. 468-471.
- 7. W.W. BASUKI, J. AKTAA. Fusion Engineering and Design, 86, Issues 9–11 (2011), pp. 2585-2588.





Materiales compuestos de matriz polimérica





Conductive epoxy foams

M. Martin-Gallego, J.M. Vazquez, Vanesa Yuste-Sanchez, M.A. López-Manchado, <u>R. Verdejo</u> Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros, CSIC, España. r.verdejo@csic.es

<u>1.veruejo(*w*,csr</u>

ABSTRACT

Conductive epoxy foams can be used to prevent electrostatic charge accumulation on electronic devices which are placed or wrapped in the foam. They can also be employed to increase the electrical conductivity or the electromagnetic interference (EMI) shielding of the sandwich structures employed with carbon fiber laminates.

We report the development of electrically conductive nanocomposite epoxy foams through an easily scalable method. The developed nanocomposite foams displayed electrical conductivities five orders of magnitude higher than the unfilled epoxy foam.

PALABRAS CLAVE: Epoxy, foams, electrical conductivity.

1. INTRODUCTION

Foams are low-density materials especially attractive for their high specific properties (property divided by the density), which make them suitable for applications including shock absorption, thermal and acoustic insulation and the production of lightweight materials for the transportation industry [1]. In particular, epoxy foams are often used as encapsulants and in structures such as wind generator blades, windsurfing boards, and automotive spoilers due to their rigidity, adhesive strength, moisture and chemical resistance, and toughness [2].

Polymer nanocomposite foams have drawn a great deal of interest in scientific and technological areas [3, 4]. The reason is the combination of the excellent properties of nanoparticles with the foam technology, leading to the development of multifunctional and lightweight materials. These nanocomposite systems can find high performance applications as diverse as scaffolds for tissue engineering, electromagnetic interference shields, multifunctional structural panels and packages, among others.

Here, we report the development of high and low-density electrically conductive epoxy foams through the addition of both multiwall carbon nanotubes (MWCNT) and thermally reduced graphene (TRG).

2. EXPERIMENTAL SECTION

Diglycidyl ether of bisphenol-A epoxy resin (product number: 405493), and diethylene triamine curing agent (D93856) used in this study were purchased from Sigma–Aldrich.



Microspheres of Expancel (AzcoNovel 930 DU 120) were used as blowing agent. Multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) were synthesized in-house by a chemical vapour deposition technique. Thermally reduced graphene (TRGs) were also synthesized in-house by the rapid thermal expansion of graphite oxide (GO) at 1000 °C under an inert atmosphere. This results in a high surface area carbon material consisting on wrinkled graphene layers with residual hydroxyl, carbonyl and epoxy groups. The atomic amount of oxygen atoms, estimated by XPS is 9.2%. GO was synthesized from natural graphite flakes obtained from Sigma–Aldrich (universal grade, purum powder 60.1 mm, 200 mesh, 99.9995%), according to the Brödie method. Full characterization of the graphene sheets used in this work is described elsewhere [5].

First, the nanoparticles were dispersed using a three roll calender device with a three step protocol. The stoichiometric amount of hardener and a 7 wt. % of Expancel respect to the resin were introduced into the nanoparticle/resin mixture and mechanically stirred at low rpm. Then the mixture was poured inside a square metallic mold and placed in a hot press at 100 °C and 60 bars for 3 min and cooled down to room temperature. Finally, the foam was post-cured at 130 °C for 90 min. We prepared samples with different densities, high density and low density foams. The filler concentrations were selected according to the viscosity of the dispersion, up to 0.5 wt.% multiwall carbon nanotubes and up to 1.5 wt. % thermally reduced graphene.

The density of a cubic sample was measured as the sample weight divided by its volume according to ASTM D 1622-03. The results were the average of at least three measurements. The morphology of the foams was determined using scanning electron microscopy (SEM). The images were taken with a Philips XL30 ESEM at 25 kV. Broadband dielectric spectroscopy was determined on an ALPHA high resolution dielectric analyser over a frequency range of 10^{-1} – 10^7 Hz at room temperature. The cured foams were held in the dielectric cell between two parallel gold-plated electrodes.

3. RESULTS AND DISCUSSION

Low magnification SEM images of the samples (Figure 1) show an isotropic cellular structure, with an average size of $130 \pm 29 \ \mu m$ and $56 \pm 23 \ \mu m$ for low and high density foams, respectively. Meanwhile, high magnification SEM images show a homogeneous distribution of the nanoparticles throughout the struts and cell walls, with wall thicknesses of 1-2 μm and 10-12 μm for low and high density foams, respectively.

Considering the initial value of the microspheres' diameter before the expansion (30 μ m) and the value of the cell size (taking 130 μ m as reference), we obtain an expansion factor of approximately 4.3 and 1.5 for the low and high density foams, respectively. This expansion factor is related and agrees with the density measurements, 750 and 250 kg/m³ for the high and low density foams, respectively.

Polymer foams are not usually chosen for their electrical properties, which often play a secondary role in the final application of the foam. High electrical resistivity can be important for structural enclosures or insulating coatings. However, high resistivity is not always desired, certain degree of conductivity is sought to dissipate static electricity, for electrical screening or EMI shielding [1,6].





Fig. 1. Representative SEM images of the low and high density foams. Top: pristine low (left) and high (right) density foams. Middle: 0.5 wt.% MWCNT/low density foam. Bottom: 1.5 wt.% TRG/high density foam.

Figure 2 shows the electrical conductivity of the low and high-density foams. The conductivity of the neat epoxy resin shows a linear dependency with the frequency, characteristic of an insulating material. This behaviour is modified by the addition of the conductive nanofillers, where the conductivity shows a constant value at low frequencies. The significant increment on the electrical properties of the foams is attributed to the formation of conductive filler network within the cell walls and struts. Both concentrations of TRG (1 wt. % and 1.5 wt. %) evidenced to be above the percolation threshold. The 0.5 wt. % of MWCNT sample shows the highest value of electrical conductivity, close to 10^{-5} S/cm. While the electrical response of the 0.25 wt. % MWCNT sample is insulating, overlapping the epoxy resin curve. High-density foams give very similar results to the low density ones, indicating that the effect of the density is small.





Fig. 2. Electrical conductivity of the a) low density and b) high density foams

4. CONCLUSIONS

The present work demonstrates a straightforward route to the production of low and high-density epoxy foams $(0.25 \text{ g/cm}^3 \text{ and } 0.8 \text{ g/cm}^3)$ with enhanced electrical properties. These rigid epoxy foams were produced using elastomeric microspheres as blowing agent and MWCNTs, and TRG. The addition of 0.5 wt. % of CNTs produced enhancements of 5 orders of magnitude on the electrical conductivity and dielectric permittivity. The electrical conductivity resulted to be independent of the density of the foam, depending only on the generation of a percolated network in the cell walls and struts. This system has potentially relevance in the aeronautical sector, electronic packaging and as EMI shielding barriers in electronics.

AGRADECIMIENTOS

The authors gratefully acknowledge the financial support of the Spanish Ministry of Economy and Innovation (MINECO) through the project MAT2013-48107-C3-2-R.

REFERENCIAS

- 1. KLEMPNER, D.; SENDIJAREVIC, V.; ASEEVA, R. M., Handbook of Polymeric Foams and Foam Technology. Hanser Publishers: 2004.
- 2. PASCAULT, J. P.; WILLIAMS, R. J. J., Epoxy Polymers. Wiley: 2009
- 3. LEE, L.J.; ZENG, C.; CAO, X.; HAN, X.; SHEN, J., et al. (2005) Polymer nanocomposite foams. *Composites Science and Technology*. 65, pp. 2344-2363.
- VERDEJO, R.; BERNAL, M.M.; ROMASANTA, L.J.; TAPIADOR, F.J. LOPEZ-MANCHADO, M.A., (2011) Reactive nanocomposite foams. *Cellular Polymers*. 30, pp. 45-61.
- VERDEJO, R.; BARROSO-BUJANS, F.; RODRIGUEZ-PEREZ, M.A.; DE SAJA, J.A. LOPEZ-MANCHADO, M.A. (2008). Functionalized graphene sheet filled silicone foam nanocomposites. *Journal of Materials Chemistry*. 18, pp 2221-2226.
- 6. PARK, K.Y.; LEE, S.E.; KIM, C.G.; HAN, J.H. (2006). Fabrication and electromagnetic characteristics of electromagnetic wave absorbing sandwich structures. *Composites Science and Technology*, *66*, *pp.* 576-584.



Caracterización mediante técnicas de análisis térmico avanzado de materiales compuestos termoestables y termoplásticos

C. Gracía Fernández,

Departamento de TA Instruments (Waters Cromatografia S.A.) Parque Tecnológico de Madrid, Calle Faraday Madrid Materiales,

RESUMEN

La utilización de las técnicas avanzadas de Análisis Térmico como el MDSC en el estudio de termoestables y termoplásticos es un tema recurrente en la literatura. En el presente trabajo presentamos una revisión de dichas técnicas en materiales compuestos base termoestable así como en el Termoplásticos PEEK debido al interés creciente que presenta en el campo aeronáutico. También se expondrán resultados de cómo afecta la presión a la cinética de cristalización del PEEK así como a su temperatura de transición vítrea (Tg). Para ello se utilizará la técnica de PDSC.

PALABRAS CLAVE: MDSC, PEEK, TERMOESTABLE

1. INTRODUCCIÓN

La calorimetría y el análisis termogravimétrico son técnicas ampliamente utilizadas en la caracterización de materiales termoplásticos y termoestables. Sin embargo, existen otras técnicas derivadas de estas que pueden proporcionar incluso más información acerca de las propiedades/estructura de este tipo de materiales. En este trabajo presentamos datos de MDSC, MTGA y CRR en la caracterización de materiales compuestos o en la base polimétrica de dichos materiales.

2. PROCEMIENTO EXPERIMENTAL

2.1 Materiales utilizados

La resina epoxídica utilizada ha sido el diglicidil éter de bisfenol A (BADGE, n=0) de la casa *Sigma*, con un equivalente epoxídico entre 172 y 176 unidades. Las diaminas utilizadas como agentes de curado son, la metaxililene diamina (m-XDA) de la casa *Aldrich* con una pureza del 99 % (ver figura 2.14) y la 1,2 diaminociclohexano (1,2 DCH) de la casa Fluka, con una pureza superior al 98 %. Esta diamina presenta isomería espacial *cis/trans*. Se ha utilizado el isómero *trans*- puro.

Para la medidas termogravimetricas en el material termoestable, se utilizó un ciclo de curado obtenido de un TTT (tiempo, temperatura, transformación) que consistió en 24 h a temperatura ambiente y 4 horas a 105 °C. Esto proporciona un cicle de curado del 100



% y una Tg infinita de 156° C. El polímero utilizado ha sido PEEK (*Polyether ether ketone*) de sigma *Aldrich* con un M_w aproximado de 20.800 y un M_n de 10.300.

Para las medidas calorimétricas en el caso del material termoestable, la resina y la diamina fueron cuidadosamente homogeneizadas y mezcladas en la proporción estequiométrica. Finalmente, las muestras fueron encapsuladas en capsulas herméticas. En el caso del material termoplástico PEEK, la muestra en polvo se coloco en una capsula hermética con una masa aproximada de 3 mg. En el caso de la TGA la masa de PEEK fue aproximadamente de 10 mg.

2.2 Medidas calorimétricas

Las medidas de MDSC fueron realizadas con un Q2000 (*TA Instru*ments). Las calibraciones de temperatura, flujo de calor, y capacidad calorífica, se realizaron mediante estándares de indio y zafiro. Las condiciones de modulación utilizadas en los ensayos de curado isotermo fueron: amplitud de 0,5 K y periodo de 1 min. Los ensayos de DSC (utilizados para obtener el calor de reacción total) se llevaron a cabo a una velocidad de calentamiento de 10 K min⁻¹. La masa de las muestras eran aproximadamente 10-14 mg. El flujo de gas de purga de nitrógeno fue de 50 ml/min. Para los ensayos en enfriamiento para el PE K, la velocidad fue de 2º C/min y el periodo 60 s y la amplitud elegida "*heat only*"

2.3. Estudios termogravimétricos

Todos los ensayos de TGA se han realizado utilizando una TGA Q500 con tecnología de modulación (*TA Instruments*) utilizando los modos de operación estándar y modulado desde temperatura ambiente hasta 1000 °C. La TGA se calibró en temperatura utilizando el punto de Curie del níquel. Todos los ensayos fueron llevados a cabo bajo atmósfera de nitrógeno con un 5 % de O₂ con flujo de 60 ml/min. La masa de la muestra ha sido, en todos los experimentos, del orden de 5 mg. En TGA convencional, las velocidades de calentamiento utilizadas han sido: 1, 2, 3, 5, 10, 15, 20, 25 y 30 °C/min. Los ensayos de MTGA se han realizado a las velocidades de calentamiento: 1, 2, 3, 5, 10, 15, 20, 25 y 30 °C/min manteniendo una amplitud de modulación de 5 °C y un período de 200 s.

2.3.1. Teoría de TGA estándar

El método de Kissinger [1] ha sido utilizado satisfactoriamente [2] para obtener la energía de activación de las reacciones de degradación utilizando la ecuación:

$$Ln\left(\beta/T^{2}_{máx}\right) = \left\{Ln(AR/E_{a}) + Ln[n(1-\alpha_{máx})^{n-1}]\right\} - \left(E_{a}/RT_{máx}\right)$$
(1)

Donde $T_{máx}$ es la temperatura que corresponde al punto de inflexión de las curvas de termodegradación que corresponde a la máxima velocidad de reacción, A es el factor preexponential, $\alpha_{máx}$ es la máxima conversión y n es el orden de reacción. En nuestro trabajo utilizaremos este método para obtener una E_a aproximada de cada paso de degradación.

2.3.1. Teoría TGA modulada

En el método de la velocidad de calentamiento modulada, una modulación sinusoidal de temperatura se superpone al perfil de velocidad de calentamiento lineal, como en el caso



del MDSC. La velocidad de pérdida de peso responde a las oscilaciones de temperatura. El uso de transformación discreta de Fourier permite calcular los parámetros cinéticos E_a y Z de manera continua, lo que permite estudiar la cinética de descomposición como función del tiempo, temperatura y factor de conversión, sin establecer ninguna hipótesis sobre el mecanismo de reacción [7]. La E_a se calcula entonces como:

$$E_a = [R(T^2 - A^2)L]/2A$$
(2)

Donde E_a , R y T tienen su significado habitual, A es la amplitud de la onda sinusoidal de temperatura y L representa el $Ln(d\alpha_p/d\alpha_v)$, siendo p y v dos parámetros que indican pico y valle respectivamente. Es importante destacar que, para que los valores experimentales obtenidos de los parámetros cinéticos sean fiables, las tres variables: amplitud, período y velocidad de calentamiento deben de ser seleccionadas para que se proporcione un mínimo de 5 ciclos dentro del rango del proceso de degradación

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

Se presentan a continuación (fig. 1) los datos del módulo de la capacidad calorífica compleja frente al tiempo de curado para este sistema termoestable.



Figura 1. Cp_{rev} en función del tiempo utilizando calorimetría diferencial de barrido modulada para el sistema BADGE(n=0)/1,2 DCH trans-.

Una de las variables de interés para nuestro estudio es, como hemos dicho, el tiempo de vitrificación. Un criterio para la obtención de dichos tiempos consiste en asignarlos al punto de inflexión de la curva Cp_{rev} frente al tiempo de curado [3]. Dichos tiempos se detallan en la Tabla 1.



T (°C)	1,2 DCH trans-
50	135,6
60	76,2
70	53,7
80	31,8
90	23,6
100	17,8

Tabla 1. Tiempos de vitrificación tomados en el punto de inflexión de la Figura 1 paralos sistema BADGE(n=0)/1,2 DCH trans-.

3.1. Ensayos de MTGA

Se observa en la figura 2 como la energía de activación disminuye de derecha a izquierda conforme comienza el proceso de degradación desde un valor extremadamente alto. Esto es debido a la forma de calcular E_a mediante MTGA ya que en las zonas donde no se produce la degradación de manera evidente E_a tiende a infinito. La energía de activación permanece presenta un valor de 156,0 kJ/mol coincidiendo con los 151,9 Kj/mol obtenidos por el método de Kissinger.



Figura 2 Energía de activación en función del tanto por ciento en peso.

A continuación se muestra el ensayo MDSC para el PEEK en enfriamiento a una velocidad de 2º C/min desde 390º C. En la figura 3 se observa como el MDSC es capaz de separar la parte de cristalización de la Tg completamente obteniéndose una transición vítrea de unos 146 º C en este material semicristalino.

También para este material se realizaron ensayos de MTGA que permiten la obtención de los parámetros cinéticos en un único ensayo. En la figura 4 se observan claramente dos procesos de degradación ampliamente referenciados en la literatura. La técnica de MTGA permite la obtención de la energía de activación de ambos procesos. Además, se observa perfectamente en el segundo paso de degradación como dicha Ea es función e la conversión lo cual es indicativo de su complejo perfil de degradación.





Figura 3. Flujo de calor total, *reversing* y *non-reversing*, en función de la temperatura para la muestra PEEK.



Figura 4 Peso, derivada del peso con respecto a la temperatura, y energía de activación en función de la temperatura para la muestra PEEK.

4. CONCLUSIONES

Las técnicas MDSC y MTGA proporcionan una información extremadamente valiosa en el campo de los materiales base de los materiales compuestos. Tiempos de vitrificación, separación de señales *reversing* y *non-reversing*, E_a son solo algunos de los parámetros que dichas técnicas pueden aportar al investigador.



REFERENCIAS

- 1. KISSINGER, H.E. Anal Chem 29, (1957), 1702.
- 2. MA S., HILL J.O., HENG S., J Thermal Anal, 37, (1991), 1161.
- 3. KEULEERS R.R., JANSSENS J.F., DESSEYN H.O., *Thermochimica Acta* 385 (2002) 127-142.



Composites termoplásticos de fibra continua obtenidos mediante T-RTM

<u>A. de la Calle</u>, S. García-Arrieta, C. Elizetxea Área de Aeroespacial, Grupo de Aligeramiento, División de Industria y Transporte, TECNALIA, España.

RESUMEN

El objetivo del presente trabajo ha sido la fabricación, y posterior caracterización, de composites termoplásticos. Esto se ha conseguido mediante la incorporación de fibra continua (tejido 0/90) a la Poliamida 6 (PA 6) aniónica, lo que ha permitido obtener unos materiales con unas elevadas propiedades mecánicas. Además, la baja viscosidad del monómero ha permitido que estos materiales se obtengan en un proceso muy similar a un RTM termoplástico, mediante polimerización *in-situ*, denominado CAPROCAST En concreto, se han fabricado materiales compuestos de matriz termoplástica con fibras de vidrio y de carbono, para lo cual se ha empleado un equipamiento semi-industrial expresamente diseñado para este proceso y fibras comerciales, para poder, a posteriori, trasladarlo a pieza real.

En lo que a propiedades mecánicas se refiere, la matriz de poliamida 6 libre de humedad posee un módulo a tracción de 3 GPa, mientras que, por ejemplo, el empleo de un 48% en volumen de fibra de carbono, este módulo puede alcanzar los 50 GPa. Además, las propiedades mecánicas obtenidas para estos materiales se ven influenciadas por el contenido en humedad de la matriz termoplástica. Si estos materiales se comparan con los obtenidos mediante los procesos de inyección convencionales, se observan mejoras hasta del 30%.

PALABRAS CLAVE: Composite termoplástico, Poliamida 6, RTM, fibra de carbono.

1. INTRODUCCIÓN

La industria automovilística tiene como reto en los próximos años la reducción de las emisiones de CO₂, para adaptarse a las nuevas normativas europeas que nos avecinan. Los *composites* basados en matriz termoplástica y, en especial, los reforzados con fibras de vidrio y de carbono, muestran la rigidez idónea para aplicaciones estructurales. La elección de PA 6 como matriz proporciona una excelente resistencia a la temperatura a un precio medio. Por lo tanto, esta combinación supone una alternativa económicamente eficiente para ciertas piezas de automoción, hasta ahora fabricadas mediante procesos de inyección [1-2].

Es una realidad que los materiales compuestos se han ido introduciendo durante muchos años en el automóvil debido a su bajo peso. Sin embargo, los componentes y



procesos actualmente usados en automoción suelen estar basados en materiales de fibra corta, lo que no permite alcanzar los requerimientos exigidos. El cambio a materiales compuestos de fibra continua y con altas propiedades mecánicas, pasa por utilizar las tecnologías de materiales compuestos utilizados en el sector aeronáutico. Sin embargo, existen algunos factores importantes que limitan la introducción de estos materiales de forma masiva, como son el coste y el bajo nivel de automatización de estos procesos.

Los materiales compuestos de matriz termoplástica reforzados (TPCs) con fibras continuas han sido desarrollados como alternativas para ciertos materiales termoestables. Tradicionalmente, los TPCs reforzados con fibras son procesados en fundido mediante el apilamiento de las láminas de polímero y de la fibra en una prensa [3]. Una alternativa a estos procesos es el procesado reactivo de composites termoplásticos que contienen matrices tipo PA 6, PBT o CBT. Tras la impregnación de las fibras con un precursor de baja densidad, se lleva a cabo la polimerización *in-situ* de la matriz termoplástica. Esta polimerización puede iniciarse por temperatura y requiere de un sistema catalítico, previo a la impregnación. La PA 6 es un termoplástico de ingeniería con unas excelentes propiedades tanto mecánicas como de resistencia al calor. El bajo punto de fusión de su monómero, la ε -caprolactama (ε -CL), y su baja viscosidad en fundido, la hacen fácil de procesar y, generalmente, permiten alcanzar una buena impregnación de las fibras [4], sin necesidad de altas presiones. Se coloca una preforma (previamente seca) en un molde cerrado y se infusiona el precursor, con la ayuda de baja presión o vacío [5-7]. La figura 1 muestra un ejemplo de una pieza fabricada por Tecnalia con fibra continua y matriz termoplástica.



Fig 1. Ejemplo de un TPC de alto rendimiento reforzado con fibra contínua (Cortesía de BATZ S. COOP **BATZ**₂₀)

La primera parte de este estudio se ha centrado en la búsqueda de las fibras compatibles con el proceso y en la fabricación de las placas mediante el mismo. En una segunda parte se han comparado los valores obtenidos en los ensayos de tracción de los materiales fabricados mediante Caprocast con los existentes de forma comercial: los denominados *organosheet* o los RTM de Epoxi.

2. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

2.1. Materiales de partida

2.1.1. Matriz de poliamida 6 aniónica

La ɛ-caprolactama utilizada en este estudio para la polimerización aniónica ha sido suministrada por BASF. El monómero ha sido almacenado a 25°C en condiciones de



atmósfera seca, para asegurar que el mismo se encuentre en todo momento con un contenido en humedad inferior al 0.04%. De lo contrario podría no llegar a producirse la polimerización.

2.1.2. Tejidos de fibra de vidrio y de carbono

Se han empleado tejidos de vidrio y de carbono como refuerzo. La fibra de vidrio ha sido suministrada por Johns Manville, con un gramaje de 600 g/m² y un *sizing* de silanos. La fibra de carbono ha sido suministrada por Hexcel y consta de un gramaje de 200 g/m². Ésta fibra ha sido sometida a un tratamiento térmico para quitarle el *sizing*, para así hacerla compatible con la ε -CL. Ambos tejidos contienen un máximo de humedad del 15 % y tienen una configuración 0/90°, siendo la fibra de carbono 50/50 balanceada y la fibra de vidrio 80/20.

2.2. Métodos de procesado

Las muestras han sido preparadas mediante un proceso de moldeo por vía líquida, muy similar al RTM, como puede observarse en la figura 2. La cantidad deseada de fibra es introducida en un molde. Posteriormente éste es calentado y, cuando se encuentra a la temperatura deseada, la mezcla de reacción se introduce en el molde, impregnado las fibras y permitiendo una polimerización y moldeo simultáneos.



Fig 2. Proceso de RTM para TPCs

La tabla 1 muestra los porcentajes en peso y en volumen de las fibras de vidrio y carbono empleados para la fabricación de las placas mediante Caprocast.

Tabla 1. Porcentajes	de fibra e	mpleados para	a la fabricación	de los TPCs

Material	% en peso	% en volumen
Fibra de vidrio	68	48
Fibra de carbono	60	48



3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los valores de módulo y resistencia a tracción de los materiales obtenidos en este trabajo mediante la tecnología Caprocast han sido comparados con los existentes de forma comercial actualmente, y con los que pretende ser competencia directa, como son los denominados *organosheet* o los obtenidos mediante RTM con Epoxi.

3.1. (Caprocast PA 6) vs (Organosheet PA 6/PA66)

En la tabla 2 y figura 3 se realiza una comparativa de dos materiales fabricados mediante polimerización *in-situ* con FV y FC, con otros dos nuevos materiales comerciales denominados *organosheet*. Estos materiales sustituyen a los materiales anteriormente fabricados mediante GMT y consisten en láminas de fibra continua reforzadas e impregnadas con un termoplástico, y se emplean cuando son necesarios altos requerimientos en cuanto a propiedades mecánicas en el campo de la automoción. Hay que tener en consideración que los datos proporcionados de los materiales fabricados mediante polimerización *in-situ* están acondicionados al 1% de humedad y contienen un 48% en volumen de fibra, mientras que los *organosheet* se encuentran totalmente libres de humedad y contienen un 47% en volumen de fibra.

Tabla 2. Comparativa de propiedades mecánicas de los materiales obte	enidos
mediante Caprocast con los <i>organosheet</i> [8]	

		0		
Material		Configuración	Módulo	Resistencia
		del tejido	(GPa)	(MPa)
E\/ *	Caprocast PA 6		31,4	670
FV.L'	PA 6 Organosheet		30	605
с\/ т**	Caprocast PA 6	80/20	11,6	190
FV.1**	PA 6 Organosheet		12	125
EC 1 *	Caprocast PA 6		48,2	629
FC.L	PA 6 Organosheet	50/50	53	785
FC.T***	Caprocast PA 6		48,2	561
	PA 66 Organosheet		51	725

*L: longitudinal; **T: transversal

***actualmente en el mercado no existen este tipo de materiales con PA 6



Fig.3. Comparativa de módulos y resistencias de los *organosheet* con los materiales obtenidos mediante Caprocast


A la vista de la tabla 2 y de la figura 3 puede decirse que los valores obtenidos mediante Caprocast son totalmente comparables en propiedades a los existentes de forma comercial, denominados *organosheet*. Los valores de FC sólo se pueden comparar parcialmente ya que no existen *organosheet* de PA 6, sólo de PA 66, por lo que es lógico que los valores experimentales sean ligeramente menores.

3.2. (Caprocast PA 6) vs (RTM Epoxi)

Mediante una extrapolación, se obtienen los valores de módulo y resistencia de los materiales fabricados mediante Caprocast, a los mismos porcentajes en volumen que los valores que se obtienen de unas placas Epoxi/FV o Epoxi/FC fabricadas mediante RTM. Esto es, 50% en volumen para la fibra de vidrio y 60% en volumen para la fibra de carbono. La tabla 3 y la figura 4 muestran estos datos.

Tabla 3. Comparativa de propiedades mecánicas de los materiales obtenidos mediante Caprocast con los obtenidos de un RTM [9]

Material		Configuración	Módulo	Resistencia
		del tejido	(GPa)	(MPa)
FV.L	Caprocast PA 6	80/20	32	729
	RTM Epoxi	unidireccional	43	1100
FC.L	Caprocast PA 6	50/50	55	1296
	RTM Epoxi		70	800



Fig. 4. Comparativa de módulos y resistencias de los materiales obtenidos mediante RTM con Epoxi con los obtenidos mediante Caprocast

A la vista de los resultados se puede decir que los materiales fabricados mediante Caprocast son comparables a los existentes de forma comercial, obtenidos mediante RTM, siendo algo menores los valores de módulo y mayores los valores de resistencia

4. CONCLUSIONES

Como conclusión final de este trabajo se destaca que los materiales fabricados mediante Caprocast son totalmente comparables en cuanto a propiedades con los existentes comercialmente, como pueden ser los *organosheet*, y muy cercanos a los obtenidos mediante RTM con resinas termoestables, con las ventajas de ser obtenidos a baja presión y temperatura media, con equipamiento sencillo y de bajo coste y sin la necesidad de un segundo proceso para la conformación de la pieza.



AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido realizado gracias al proyecto Europeo "EVOLUTION" - Innovative advanced lightweight materials for the next generation of environmentallyfriendly electric vehicles -GC.NMP.2012-2-GA n° 314744 y al proyecto de colaboración del CDTI "AUTONANO"- Plásticos nanoaditivados para Automoción, en colaboración en todo momento con la empresa BATZ S.Coop.

REFERENCIAS

- 1. LAUNAY, A., MAITOUMAN, M., MARCO, Y. y RAOULT, I.S.F. (2010). Cyclic behaviour of short glass fiber reinforced polyamide for fatigue life prediction of automotive components. Procedia Engineering 2(1), pp. 901-910.
- 2. LAUNAY, A., MAITOUMAN, M., MARCO, Y. y RAOULT, I.S.F. (2013). Modelling the influence of temperature and relative humidity on the time dependent mechanical behaviour of a short glass fibre reinforced polyamide. Mechanics of materials 56, pp. 1-10.
- 3. RUDD, D. Resin transfer molding and structural reaction injection molding (2001). ASM Handbook , pp. 492-500.
- VAN RIJSWIJK, K., LINDSTEDT, S., VLASVELD, D., BERSEE, H. y BEUKERS, A. Reactive processing of anionic polyamide-6 for application in fiber composites: A comparative study with melt processed polyamides and nanocomposites (2006). Polymer Testing 25, pp 873-887.
- 5. JOB, S. Recycling glass fibre reinforced composites-history and progress (September/October 2013). Reinforced Plastics 57(5), pp. 19-23.
- ROUISON, D., SAIN, M. y COUTURIER, M. Resin transfer molding of hemp fiber composites: optimization of the process and mechanical properties of the materials (2006). Composite Science and Technology 66(7-8), pp 895-906.
- 7. NAIK, N., SIRISHA, M. y INANI, A. Permeability characterization of polymer matrix composites (2013). Progress in Aerospace Sciences.
- 8. http://www.bond-laminates.com/en/
- 9. <u>http://www.hexcel.com/</u>



Reducción de peso en automoción mediante un polipropileno espumable de Repsol

B. Herrero de la Fuente

Asistencia Técnica y Desarrollo, Repsol Química, España.

RESUMEN

El objetivo de este trabajo es desarrollar un grado de polipropileno con alta resistencia en fundido para espumar (se conoce coloquialmente como *High Melt Strength-PP o HMS-PP*). Debido a la baja resistencia en fundido del polipropileno convencional (material semicristalino con una estructura molecular lineal), sólo es posible fabricar espumas de media-alta densidad (densidad relativa >0,3 que supone densidades superiores a 200 kg/m³) ya que no es posible controlar el colapso de la estructura celular durante el proceso de espumación En los últimos años, han aparecido en el mercado algunos polipropilenos ramificados que incrementan enormemente su resistencia en el fundido, lo que ha permitido la obtención de espumas de polipropileno de baja densidad.



Figura 1. Polipropileno con alta resistencia en fundido (HMS-PP)

El desarrollo de un grado de HMS-PP permitiría a Repsol abordar nuevas aplicaciones, lo que se traduce en la posibilidad de entrar en sectores como el de la automoción, pensando en reducir el peso de un compuesto de polipropileno reforzado con talco, por ejemplo, para una pieza del habitáculo interior del coche.

PALABRAS CLAVE: compuestos de polipropileno, automoción, reducción de peso.

1. INTRODUCCIÓN

En la actualidad, la industria del automóvil se encuentra sometida a una creciente presión, para alcanzar los estrictos estándares de eficiencia energética, sostenibilidad, así como buenas prestaciones, todo ello, manteniendo precios competitivos (Directiva Europea EC443/2009- Establece que la media global entre toda la flota de vehículos de cada fabricante no puede superar los 130g CO_2/km de emisiones para el año 2015).



Los compuestos de polipropileno están sustituyendo cada vez en mayor medida, a materiales más convencionales como son los metales y plásticos de ingeniería en el automóvil. Las razones que explican este hecho son, el menor coste, la reducción de peso (que supone una disminución de emisiones de CO_2 así como una mayor eficiencia energética) y las buenas prestaciones que se consiguen con estos materiales. Por definición, un <u>compuesto de polipropileno</u> es aquel que incorpora, en una matriz continua de polímero, alguna carga/refuerzo (comúnmente talco o fibra de vidrio para el sector de la automoción).

En base a los distintos requerimientos y localización de las distintas piezas de un vehículo, podemos diferenciar entre compuestos de poliolefinas (PP/PE) específicamente formulados para el interior, el exterior, bajo capó así como depósitos de combustible, como muestra la siguiente figura.



Figura 2. Partes del coche fabricadas a partir de compuestos de PP/PE

2. PARTE EXPERIMENTAL

En una primera etapa se fabrica el polipropileno con alta resistencia en el fundido (PR264-HMS) que en una etapa posterior se espumará para evaluar las propiedades finales del material celular obtenido, frente a las de un grado similar de la competencia.

2.1. Obtención del PR264-HMS

El material HMS-PP se fabrica mediante un proceso *post-reactor*, que se conoce como extrusión reactiva. Este proceso de extrusión consiste en incorporar el polímero (en este caso se ha utilizado el grado Isplen PR264 con IF de 9g/10min y módulo a flexión de 950MPa), y los aditivos antioxidantes junto con el peróxido específico en las cantidades óptimas. La reacción se produce en atmósfera inerte de N₂ para evitar la oxidación previa del peróxido y genera como resultado un material con ramificaciones.

2.2. Espumación del PR264-HMS

El proceso de espumado químico utilizado se conoce como moldeo por compresión mejorado. Según Klempner et al [1], la diferencia con otros procesos de moldeo por compresión radica en la presión que se aplica al material durante la fase de expansión. Así, el precursor, que incluye el polímero mezclado con el agente espumante, se introduce en un molde. Se coloca un pistón y un sistema que permite controlar la altura de la muestra mediante un sencillo sistema mecánico. El molde se introduce en una prensa de platos calientes donde se le aplican presión y temperatura. Una vez descompuesto el agente espumante químico, se libera la presión del sistema permitiendo al polímero que expanda y rellene la cavidad del molde. Este proceso tiene los siguientes beneficios:



2. Dar lugar a materiales de tamaño apreciable que se pueden caracterizar micro y macroscópicamente.

3. Tener un buen control de los parámetros de proceso y simular las condiciones de muchos procesos de fabricación de termoplásticos.

4. Permitir obtener materiales con elevados grados de expansión (GE).

3. RESULTADOS

Se evalúan las propiedades físicas del PR264-HMS, frente a un material de la competencia.

	PR264-HMS	Grado competencia		
	(Repsol)	(*)		
Módulo de flexión (MPa)	860	850		
Índice Fluidez (g/10min)	4,3	2,4		
Esfuerzo Punto Yield (MPa)	24	30		
Alargamiento Punto Yield (%)	12	13		
Impacto Charpy c.e. 23°C (KJ/m ²)	7	8		
HDT-1.8MPa (°C)	45	50		
HDT-0.45MPa (°C)	70	72		

Tabla 1. Propiedades físicas del PR264-HMS vs Grado competencia

(*) Datos obtenidos de la Nota Técnica del material (no evaluados experimentalmente).

Además, se han evaluado los parámetros críticos para seleccionar materiales poliméricos para su aplicación en espumas poliméricas, son los siguientes:

- 1) <u>Térmicos</u>: para polímeros cristalinos es importante conseguir una mínima diferencia entre las temperaturas de fusión y de cristalización (o *subenfriamiento*).
- 2) <u>Reológicos</u>: elevados coeficiente de Strain Hardening (SH) o Melt Strength (MS).

2.1. El *coeficiente de Strain Hardening (SH)* se define como la relación entre la viscosidad extensional y la de cizalla a una temperatura, un determinado tiempo y a velocidades de deformación elevadas (ensayo de reología extensional a una temperatura determinada).



Figura 3. Medida coeficiente de *SH* de PP lineal (PP1) y de HMS-PP (PP2 y PP3)

2.2. La medida del *Melt Strength (MS)*, se define como la resistencia que presenta el polímero en estado fundido o bien, el esfuerzo de tracción que soporta el polímero en estado fundido.





Figura 4. Melt Strength de PP lineales y HMS-PP (Competencia)

Tublu 21 Tropleudues ter inteus y reologieus de los indeer lates					
	T _m	T _c	ΔΤ	Coeficiente de	Melt Strength
	(°C)	(°C)	(°C)	Strain Hardening	(cN)
PR264-HMS (Repsol)	142.9	107.0	35.9	7	8
Grado competencia	146.4	105.9	40.5	33	34

Los ensayos se realizan en un reómetro de extrusión capilar Rheo tester 1000 con una tobera de alimentación de diámetro D=9,5mm y un capilar con una relación Longitud/Diámetro=30/2. El extruido se estira mediante una unidad de hilado Rheotens Göttfert utilizando ruedas dentadas.

Por otra parte, la **estructura celular** de los materiales celulares fabricados se ha analizado utilizando microscopía electrónica de barrido, (SEM). Las micrografías se han tomado de una probeta cortada de la zona central de los discos fabricados. Las muestras se fracturaron a baja temperatura y posteriormente se metalizaron en vacío antes de ser examinadas con el microscopio electrónico. Las micrografías obtenidas se muestran en la figura siguiente.



Figura 5. Micrografías de PR264-HMS (izda) vs grado de la competencia (dcha)

Además se han determinado los siguientes parámetros estructurales:

- a) El **grado de expansión (GE)** se define como el cociente entre la densidad del sólido (ρ_s) y la densidad de la espuma (ρ_F).
- b) El **porcentaje de celda abierta, CA (%)** se ha medido empleando un picnómetro de gases AccuPyc II 1340, Micromeritics. En el caso de tener un material celular



100% celda abierta, el volumen medido por el picnómetro va a coincidir con el volumen que ocupa la fracción de material sólido de la espuma. Por el contrario, si la espuma es 100% celda cerrada el volumen medido por el picnómetro va a coincidir con el volumen geométrico de la espuma. Si el material celular es de celda parcialmente abierta, el porcentaje de celda abierta se determina empleando la siguiente ecuación:

$$CA(\%) = 100 \frac{V_{geometrico} - V_{picnometro}}{\left(1 - \frac{\rho_{material-celular}}{\rho_{solido}}\right)} V_{geometrico}$$
(1)

Donde $V_{geometrico}$ es el volumen geométrico de la espuma, $V_{picnometro}$ es el volumen medido empleando el picnómetro, $\rho_{material-celular}$ es la densidad del material celular y ρ_{solido} es la densidad del material sólido de partida.



Figura 6. Determinación de parámetros estructurales de los materiales

Para completar el estudio se determinaron las propiedades mecánicas de los materiales según *Rodriguez-Perez* [2]: Los ensayos de compresión se han realizado en una máquina universal de ensayos, (Mod. 5.500R6025, Instron) sobre probetas de dimensiones 30 x 30 x 120 mm³. Dichos ensayos se han realizado a una velocidad de deformación de 1.2 mm/min y hasta una deformación máxima de un 75% de acuerdo a la normativa ASTM 1621. De las curvas esfuerzo-deformación obtenidas se han calculado el módulo de Young (E), el esfuerzo de colapso (σ_{C}) y el esfuerzo al 75% de deformación ($\sigma_{75\%}$). Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3: Módulo de Young, esfuerzo de colapso y esfuerzo al 75% de deformación,determinados mediante el ensayo de compresión

Muestra	E (MPa)	σ _C (MPa)	σ _{75%} (MPa)
PR264-HMS (Repsol)	50.0	0.79	5.5
Grado competencia	59.8	0.83	6.1





Figura 7. Ensayo de compresión de los materiales

4. CONCLUSIONES

-La extrusión reactiva con el peróxido adecuado permite obtener un polipropileno ramificado, que está indicado para fabricar materiales celulares de media-baja densidad.

-Las propiedades físicas evaluadas del PR264-HMS son ligeramente inferiores a las del grado de la competencia evaluado, según Nota Técnica.

-En cuanto a los parámetros a tener en cuenta para espumar, por una parte se observa que el PR264-HMS tiene menor valor de subenfriamiento (mejor estabilización de la estructura celular), aunque los resultados obtenidos para el Strain Hardening y Melt Strength son menores que los obtenidos para el grado de la competencia. Aun así, este grado muestra una notable mejora de la resistencia en el fundido frente a un grado sin modificar (con un Strain Hardening <3).

-La evaluación de la estructura celular muestra que los dos materiales se pueden espumar hasta Grado de Expansión 6 (que supone una densidad de 150g/m³) si bien es cierto que cuando se comparan las microfotografías se observan diferencias: hay mayor % de celda abierta en la muestra de PR264-HMS. Este hecho se comprueba al calcular el contenido de celda abierta (CA, %), donde el PR264-HMS tiene un 40% de celda abierta frente al 0% del grado de la competencia. Esta diferencia explica los menores valores del módulo de Young y del esfuerzo de colapso obtenidos en el PR264-HMS (estructura menos resistente).

REFERENCIAS

- 1. KLEMPNER, D., SENDIJAREVIC V. (2004) Handbook of Polymeric Foams and Foam Technology. 2nd Ed. Hanser Publishers, Munich.
- 2. RODRÍGUEZ-PÉREZ, M.A.. (1998) *Propiedades Térmicas y Mecánicas de Espumas de Poliolefinas*. Tesis Doctoral, U. de Valladolid.



Métodos de Caracterización de Corte de una Placa de material compuesto de fibra de carbono preimpregnada con resina epóxica, en laminado unidirexional.

M. Siqueiros¹, V. Nuño², I. Mendoza³

- 1. Universidad Autónoma de Baja California (UABC), Centro de Ingeniería y Tecnología (CITEC), Valle de las Palmas Campus Tijuana.
- Facultad de Ingeniería, Universidad Autónoma de Baja California (UABC) Campus Mexicali.
- 3. Facultad de Ingeniería, Universidad Autónoma de Baja California (UABC) Campus Mexicali.

miriam.siqueiros@uabc.edu.mx

RESUMEN

El presente trabajo se desarrolla en base a una profunda investigación sobre el comportamiento de los materiales compuestos reforzados con fibras de carbono y resina PRO-SET (Lam-135 de viscosidad media para laminado) mismos que a la fecha han tenido un incremento de uso en la industrial. Los materiales compuestos al ser cortados no pueden ser comparados con materiales como los metales, el corte de un material compuesto es un proceso en el cual se utiliza una herramienta para eliminar el exceso de material hasta conseguir la forma y las dimensiones deseadas; el comportamiento del material compuesto durante el corte depende de las diversas propiedades y orientaciones de la fibra y así como el volumen relativo de la matriz. El carácter abrasivo de las fibras pueden originar un desgaste prematuro de la herramienta así como fractura de la fibra y delaminación del material, ahora bien, es importante considerar que la presencia del fluido de corte puede provocar absorción en la matriz, lo que origina variación en la propiedades y, de manera especial, inestabilidad dimensional. En esta investigación se tiene como objetivos validar los métodos comprendidos de cuatro diversos cortes, con diferentes herramientas y plantillas de sujeción, para verificar ciertos efectos como la influencia de la geometría y la velocidad de la herramienta de corte en el material compuesto, obteniendo así la opción de corte más apropiada e identificar las ventajas y desventajas para cada uno, partiendo del método elegido e implementar una metodología para analizar su comportamiento.

PALABRAS CLAVE: Compuesto, Ortogonal.



1. INTRODUCCIÓN

Para este estudio se seleccionó el material compuesto ortotrópico formado por láminas de fibra de carbono y resina epóxica de aplicación industrial, el cual tiene dos planos de simetría de 0° y 90°, además de contar con la misma cantidad de láminas por encima del plano central, las cuales son un reflejo de las de abajo por lo tanto es denominado laminado simétrico balanceado [90°, 00, 90°] s. Para las pruebas de cortes se realizaron una serie de métodos de corte en el material compuesto, con diferentes herramientas, equipos y velocidades. En seguida se da una descripción del procedimiento que se llevó acabo para el corte del material compuesto.

1.1 Equipo necesario para cortes de compuesto.

El primer método de corte que se utilizó fue con un cortador de Tungsteno de ¹/₄ in, como se puede observar en la "Figura 1", el cual se dañó al momento del corte y de igual forma, dañó al material compuesto, quemándolo y desprendiendo las fibras provocando la delaminación del material, para ello fue utilizada la máquina CNC Haas.



Fig. 1. Cortador de Tungsteno de ¼ in

En la "Figura 1.1 se observa una sección del área transversal del compuesto" en donde las fibras fueron quemadas y rasgadas con el cortador mencionado anterior mente.



Fig. 1.1. Área transversal dañada

El segundo método de prueba de corte que se realizó fue con un cortador de marca Nigara Cutter de ¹/₄ in, con recubrimiento de diamante, donde se puede observar en la "Figura 1.2"



Fig. 1.2. Cortador Nigara Cutter de ¼ in

En la "Figura 1.3 muestra el Router de ³/₄ HP", utilizándolo a 30000 rpm el cual se utilizó para realizar el tercer método de corte, solo que fue descartado ya que provocó daños en el material y cortador, quemándolos y desprendiendo las fibras del compuesto.





Fig. 1.3. Router de ³/₄ HP

El material compuesto se fijó en una mesa con prensas tipo C, para ajustar el material a la hora del corte, para poder realizar los cortes, como se muestra en la "Figura 1.4".



Fig. 1.4. Prensa en C

En la "Figura 1.5 se puede observar el material dañado con la segunda prueba de corte".





Fig. 1.5. Corte de material compuesto dañado

El tercer método utilizado fue con un cortador de carburo de ¹/₄ in de diámetro, 1 ¹/₂ in de largo y ³/₄ flute con ayuda de una fresadora a una velocidad de 1570 rpm y de una plantilla de corte de aluminio, para montar la barra de compuesto, facilitar su corte y asegurar una mejor precisión. En la "Figura 1.6 muestra la herramienta de sujeción de corte". Dicha plantilla se diseñó para montar la placa de compuesto, y realizar los cortes de las probetas con orientación de 90° y 0°.



Fig. 1.6. Herramienta de Sujeción de corte.

En la "Figura 1.7 se observa cómo se está utilizando la plantilla para el corte del material compuesto", en la máquina de CNC Hass, utilizando el cortador mencionado anteriormente.





Fig. 1.7. Plantilla para corte de material compuesto, en CNC

En las "Figuras 1.8 y 1.9 se observan los cortes transversales del material compuesto" donde la superficie del material no fue dañado y así obteniendo un óptimo corte transversal del material sin daño alguno.



Fig. 1.8. Corte transversal de material compuesto no dañado.



Fig. 1.9. Superficie de corte de material compuesto.

Se procedió a cortar una barra de compuesto de $0.025 \ge 0.305 \ge 0.006$ m como se muestra en la "Figura 1.10", utilizando la plantilla para montar la placa de compuesto, y tener un mejor acabado de corte, utilizando una velocidad de 1570 rpm.



Fig. 1.10. Corte de fibra de carbono

El cuarto método que se utilizó para fabricar las probetas con cortes de 45° de material compuesto, fue un cortador de loseta con un disco cortador de metal con un diámetro de 0.178 m, a una velocidad de 3500 rpm, con una potencia de 550 W, en la "Figura 1.11, podemos observar el cortador utilizado".





Fig. 1.11. Cierra de corte

En la siguiente "Figura 1.12, podemos observar el corte de probetas a 45°".



Fig. 1.12. Corte de compuesto a 45°

En la "Figura 1.13 se observa la superficie del corte transversal del material compuesto", donde el corte del material no presentó daño alguno y así obteniendo un corte superficial adecuado, donde se puede observar como las fibras se encuentra orientadas a 45°.



Fig. 1.13. Superficie transversal con orientación a 45º de material compuesto.

2. PRUEBAS DE TENSIÓN

En la "Figura 2 muestra los cortes de probetas con cortes a 90°, 0° y 45°" para realizar pruebas de tensión, de acuerdo a la norma ASTM D3039 [1].



Fig. 2. Probetas con cortes a 90°, 0° y 45°



2.1 Curva Esfuerzo – Deformación de Material Compuesto.

Los resultados obtenidos de las pruebas de tensión a 90° y 0° fueron los más favorables como se observa en la "Figura 2.1 Curva Esfuerzo – Deformación" la comparación de los cuatro métodos de cortes que se utilizaron, donde las probetas a 90° arrojaron un esfuerzo máximo de 367 MPa, las probetas con orientación a 0° con un esfuerzo máximo de 753 MPa, mientras que las probetas de 45° arrojaron un esfuerzo de 77MPa.



Fig. 2.1. Curva Esfuerzo – Deformación

2. CONCLUSIONES

Determinación del mejor método de corte y caracterización del material compuesto ortotrópico: Después de realizar una investigación bibliográfica y realizar los cuatro métodos de caracterización en placa de fibra de carbono, se definió que el mejor corte, fue al utilizar un cortador de sierra, debido a que el material no tubo daño alguno a la hora de fabricar las probetas normalizadas. Para las pruebas normalizadas de tensión a cortes con orientación de 0°, 90° y 45°: Se fabricaron los tres cortes deacuerdo con el mejor proceso de corte que se seleccionó anteriormente. El mejor comportamiento fue en la orientación a 0º arrojando un esfuerzo máximo de 753 MPa. La determinación y caracterización de las propiedades estructurales efectivas, obtenidas en el material compuesto, son finalmente la integración de sus diferentes componentes y de su configuración. Se ha podido demostrar también, que el proceso de caracterización de un material compuesto, debe ser el adecuado según normas y especificaciones, ya que se demostró ser factor muy importante el cual puede variar los resultados, principalmente por los métodos de corte y maguinadas. Las propiedades obtenidas en el presente estudio, son útiles para el análisis de un laminado, a excepción de que se podría realizar un estudio mucho más preciso por medio de la micromecánica, por lo que este puedes ser el fundamento de una futura investigación.

3. BIBLIOGRAFÍA

- ASTM D 3039/D 3039M 95a, Standard Test Methods for Tensile Propiertes of Polymer Matrix Composite Materials¹.
- 2. CITLALLI GUADALUPE OCAMPO. Determinación Experimental de las Propiedades en Corte de una Lámina Fabricada en Material Compuesto. México, D.F. 2009. pp: 10, 11, 13, 14,15, 15, 17
- 3. LAURA MONTERO GARCÍA. Estudio del Mecanizado de Materiales Compuestos. Leganés Julio de 2010. pp:24



Fabricación y caracterización de paneles sándwich polipropileno/polipropileno autoreforzado

<u>M. Sánchez-Soto¹</u>, T. Abt, M.Ll¹. Maspoch¹, J. I. Múgica², J. Aurrekoetxea², M.V. Candal³, C. Almonacid³

- ¹Centre Catalá del Plástic. Universitat Politécnica de Catalunya, Barcelona Tech.Colom 114. 08222 Terrassa, Barcelona, España
- ²Departamento de Mecánica y Producción Industrail, Mondragón Unibertsitatea. Loramendi 4, 20500. Mondragón. España.
- ³Universidad Simón Bolívar, Grupo de Polímeros, Departamento de Mecánica, Apartado 89000, Caracas 1080-A, Venezuela

RESUMEN

En este trabajo se han fabricado y estudiado las propiedades resultantes de paneles tipo sándwich constituidos por un núcleo de polipropileno copolímero, -eventualmente espumado-, unido a dos láminas hechas con fibras de polipropileno de alto módulo compactadas (Curv[®]). Para la fabricación de los paneles se ha seguido el método de sobreinyección, colocando primeramente a ambos lados de un molde las dos láminas de polipropileno autoreforzado e inyectando en el interior el núcleo. La temperatura de inyección del núcleo se ha mantenido constante observándose, no obstante, que es necesario alcanzar una temperatura mínima de 80°C en las láminas externas para conseguir adhesión cohesiva. Bajo estas condiciones y en ensayos de peeling se observa la decohesión de las fibras de las láminas, mientras que los paneles sándwich inyectados a temperatura ambiente el fallo es de tipo adhesivo a través de la unión lámina-núcleo. La caracterización mecánica muestra que la presencia del polipropileno autoreforzado incrementa notablemente las propiedades en flexión. Bajo condiciones de impacto a temperatura ambiente se observaron diferentes tipos de fallo básicamente por rotura del núcleo o delaminación, resultando éstas últimas en los menores valores de energías de impacto.

PALABRAS CLAVE: Sandwich, Polipropileno, Auto-reforzado, Impacto.

1. INTRODUCCIÓN

Los materiales polimericos autoreforzados (self-reinforced polymer materials- SRPM) son aquellos en los que tanto la matriz como el refuerzo están formados por el mismo tipo de polímero. Aunque estos compuestos pueden ser elaborados por muy diversas técnicas [1] las más comunes son la co-extrusión y la compactación. Ambos métodos parten de tiras o fibras de polímero altamente orientadas. En la co-extrusión las tiras se recubren de un copolímero de menor temperatura de fusión mientras que en la compactación se provoca la fusión selectiva de la superficie externa de las fibras. Al



enfriarse el material fundido recristaliza para formar la matriz. Estos pre-elaborados pueden ser posteriormente tejidos, apilados y compactados para obtener láminas auto-reforzadas, usualmente entre 0.3 y 3 mm de espesor.

La ventaja de estos materiales con respecto a los compuestos convencionales formados por una matriz polimérica reforzada con fibras, radica en la excelente tenacidad del conjunto y en la posibilidad de fabricar estructuras de bajo peso debido la menor densidad de los SRPM. Por otro lado, al estar tanto la fibra como refuerzo, hechas del mismo material, la adhesión es excelente. Aunque es posible usar una gran variedad de polímeros para fabricar compuestos autoreforzados [2], de todos los existentes el polipropileno es el que más se ha desarrollado, existiendo en forma comercial. En este trabajo se propone la fabricación de estructuras ligeras de bajo coste, tipo sándwich, formadas por láminas de polipropileno autoreforzado y un núcleo también de polipropileno (PP) y que han sido fabricadas en un único paso mediante el proceso de sobreinyección.

2. EXPERIMENTAL

2.1. Materiales y preparación de muestras.

Como capas externas de la estructura sándwich se han usado dos láminas de polipropileno autoreforzado (©Curv) en forma de tejido (twill 2/2), espesor de 1 mm y peso superficial de 930 g/m². Como núcleo se ha empleado un PP copolímero de alto impacto (Moplen EP300 K). Para fabricar los sándwich se ha optado por un proceso de sobreinyección. Dos placas previamente cortadas de 100 x 100 x 1mm de Curv se precalentaron a la temperatura deseada y se colocaron en ambos lados de un molde de iguales dimensiones pero con 5 mm de espesor. El núcleo resultante de 3mm de espesor se obtuvo inyectando el PP sobre las placas previamente colocadas. Adicionalmente dicho núcleo se aligeró por microespumación con nitrógeno supercítico y también químicamente añadiendo un 2% en peso de espumante Hydrocerol CF40E. De igual forma se fabricaron probetas para flexión usando un molde rectangular de medidas 127 x 12.7 x 6 mm y de 127 x 12.7 x 3 mm para los ensayos de pelado. La temperatura de inyección del PP fue de 240 °C y la temperatura del molde seleccionada fueron 20 °C o 80 °C al objeto de evaluar el nivel de adhesión.

2.2. Caracterización.

Los diferentes sándwich formados y sus núcleos se ensayaron a flexión según ISO 178 a una velocidad de 5mm/min. Se realizaron ensayos de pelado lámina/núcleo a velocidad de 10 mm/min en configuración T a 180 ° conforme al protocolo ESIS [3]. La caracterización a impacto se llevó a cabo según ISO 179-2 en un equipo instrumentado Ceast Dartvis 16000 trabajando en configuración Charpy sin entalla a 2.7 m/s (energía =13.4 J). Para los ensayos de caída de dardo instrumentados se usó un percutor semiesférico de \emptyset 20 mm. La altura de caída varió entre 0.05 y 0.84 m, y las masas entre 4.62 y 28 Kg para obtener energías de impacto en el rango de 1.8 a 192 J. Finalmente las muestras se examinaron a través de microscopia electrónica de barrido usando un equipo JEOL5610. Antes de su observación las superficies de fractura se recubrieron con oro para hacerlas conductoras.



3. RESULTADOS

3.1 Comportamiento en flexión

Bajo condiciones de flexión los sándwich formados por dos láminas de Curv en su parte externa y núcleo espumado o sólido (1/4/1 mm) evidenciaron, como era esperable, un notable incremento tanto en el módulo como en la tensión máxima con respecto a las muestras sin las láminas (tabla 1). El comportamiento a flexión viene dominado por las láminas de Curv mientras que el rol del núcleo es de menor relevancia. La acción reforzante de las fibras alineadas y orientadas que contienen dichas láminas permite obtener una gran resistencia en la cara de tracción que produce la mejora de propiedades. Debido a la naturaleza polimérica de las fibras la deformación máxima es similar a la del polímero base, siendo aproximadamente del 20% en tracción. Por ello en ninguno de los casos ensayados se produjo rotura de o separación de las capas. Como puede apreciarse en la tabla 1, las diferencias en el comportamiento a flexión de los diferentes sándwich y también de los diferentes núcleos es muy similar en cada categoría, evidenciando no obstante mejores propiedades específicas los sándwich con núcleos espumados.

	Tabla 1. 1 Topledades en nexion de los materiales ananzados					
	Material*	$\rho_{ap}(gr/cm^3)$	E _f (MPa)	σ _f (MPa)	σ _{esp} (MPa cm ³ /gr)	
vich	C-Sol-C	0.860	2104 ± 20	50 ± 1	58.1	
vbm	C-Eq-C	0.774	2366 ± 120	54 ± 3	69.7	
Sá	C-Ef-C	0.778	2250 ± 80	51 ± 2	65.5	
0	Sol	0.838	825 ± 12	27 ± 1	32.2	
icle	Eq	0.758	877 ± 42	26 ± 1	34.3	
ź	Ef	0.720	834 + 14	25 + 2	34.7	

Tabla 1. Propiedades en flexión de los materiales analizados

* C = Curv; Sol= PP sólido; Eq= PP espumado químico; Ef=PPespumado físico

3.2 Estudio de la adhesión.

En la figura 1 se muestra los resultados de los ensayos de pelado con el molde y las láminas atemperadas a 25 °C y 80°C, respectivamente. Puede apreciarse una clara diferencia entre las dos curvas como resultado del diferente tipo de adhesión conseguido; adhesivo a la menor temperatura y cohesivo para la mayor temperatura. La parte inicial de la figura 1 corresponde al estiramiento de las probetas sin que ocurra separación. La fuerza máxima del gráfico indica el punto de inicio de separación entre núcleo y lámina que usualmente es seguido de una caída en la fuerza y un rápido incremento del área despegada.

La consecución de una alta adhesión superficial entre la lámina externa y núcleo es consecuencia de la intercalación de las moléculas del PP que forman piel y núcleo. Como la lámina externa está en estado sólido es necesario alcanzar una temperatura tal que se produzca fusión del material a nivel superficial sin que las fibras pierdan su orientación debido al calentamiento. Para provocar la fusión superficial de la lámina de Curv fue necesario sobreinyectar a la mayor temperatura posible (T=240°C, 1.5 s) a la vez que el molde se mantuvo a 80°C para evitar el enfriamiento de las capas de Curv. La fractura cohesiva llegó a producir desgarro del PP que aglutina las fibras, con despegue



de las capas de fibras que forman el Curv. En el caso cohesivo la fuerza de adhesión promedio fue de 43 N mientras que la fuerza adhesiva promedio fue de 15 N. Las energías de fractura cohesiva (3906 J/m) y adhesiva (1344 J/m) se calcularon a través de la ecuación 1, donde P es la fuerza medida, B la anchura de la probeta, ε , la deformación a tensión σ , h el espesor y Θ el ángulo entre los brazos de pelado [3].



Fig. 1. Ensayos de pelado lámina/núcleo. (A) T=25 °C. (B) T =80 °C

3.3 Impacto Charpy

Los ensayos de los sándwich en impacto pendular arrojaron comportamientos diferenciados influenciados por la mayor o menor adhesión en la interfaz. En general se obtuvo fractura de todas las muestras aunque en algunas de las probetas con núcleo espumado químico no se produjo rotura absorbiendo la totalidad de energía del ensayo.



A) Delaminación y rotura





Fig. 2. Tipología de fracturas obtenidas en ensayos de impacto Charpy

Fundamentalmente se obtuvieron tres tipos de fractura: Delaminación seguida de rotura del núcleo, rotura de la piel, y rotura de núcleo y piel (figura 2) Las mayores energías de fractura se obtuvieron cuando se produjo rotura únicamente de la piel del Curv. No obstante, las diferencias en la energía absorbida con respecto a la rotura combinada de núcleo y piel fueron pequeñas, indicando una positiva contribución del núcleo a la absorción de energía. Las fracturas tipo A y C fueron las de mayor ocurrencia en las muestras ensayadas. Los valores de las energías de impacto se muestran en la tabla 2.



Tabla 2. Ellergias de impacto en geometria Charpy					
Material	Fractura A	Fractura B	Fractura C		
	(KJ/m2)	(KJ/m2)	(KJ/m2)		
C-Sol-C	8.92 ± 4.4	112.6 ± 8.7	96.5 ± 4.0		
C-Eq-C	8.03 ± 3.0	113.9 ± 6.1	106.1 ± 17		
C-Ef-C	16.44 ± 2.4		72.8 ± 6.7		

3.4 Impacto de caída de dardo.

Los ensavos de impacto de caída de dardo pueden dividirse en subcríticos o supercríticos dependiendo si la energía es inferior o superior a la necesaria para causar el primer daño en la muestra. En la figura 3 se muestra la evolución de la energía absorbida por los sándwich (Eabs) tanto en condiciones subcríticas como supercríticas en función de la energía inicial (E_0). Para el caso de los núcleos la energía crítica mayor, indicada por la separación de la diagonal, correspondió al núcleo sólido (25 J) mientras que los dos espumados tuvieron energías críticas algo menores (17 J Eq y 10.3 J Ef) como resultado de la irregularidad que supone la espuma y de la diferente forma de fractura, con limitada deformación plástica durante la penetración. Por debajo de esta energía las muestras no fracturaron. Para el caso de los sándwich la energía crítica fue mucho mayor que en los núcleos, siendo el espumado físico el que aparentemente muestra una desviación más tardía de la línea de isoenergía. En condiciones supercríticas se produjo siempre la penetración completa de las placas ensayadas, con despegue de la zona inferior de las mismas, en la cara de tracción. El punto de mayor energía absorbida correspondió al sándwich con núcleo espumado por vía física para un caso en el que tras la penetración no se observó despegue de trozos del núcleo (Eabs= 75 J). La fuerza de inicio de penetración fue alrededor de 9100 N para los sándwich y de 3500 N para el núcleo sólido.



Fig. 3. Energía absorbida en impacto vs. Energía inicial para los sándwich.



3.5. Morfología.

La morfología de los sándwich espumados se muestra en la figura 4. En la zona de la izquierda se aprecia el corte de la lámina de Curv sin que se exista separación entre lámina externa y núcleo. Puede verse claramente que el tamaño de las celdas espumadas es grande (Eq: 0.4 ± 0.08 mm) dada la elevada temperatura de inyección y la acción aislante de la piel que retarda el enfriamiento del núcleo y hace que las celdas crezcan por la menor resistencia del fundido. Para el caso del espumado físico existe mayor superficie espumada pero las celdas son de tamaño muy heterogéneo, por la dificultad de espumar PP con nitrógeno y la alta temperatura empleada. Las diferencias en la morfología de la espuma viene dada por la mayor fuerza expansiva del gas en espumado físico que en químico que provoca un mayor crecimiento celular.



Fig. 4. Micrografía SEM de los sándwich con espumado químico (A) y físico (B)

4. CONCLUSIONES

Se han fabricado diferentes paneles sándwich usando láminas de polipropileno autoreforzado y núcleos de polipropileno y polipropileno espumado. Las mejores propiedades se han conseguido cuando existe adhesión interfacial lo que requiere altas temperaturas de inyección y de molde, si bien estas condiciones no favorecen una espumación microcelular. La resistencia a impacto de los compuestos sándwich viene determinada por la piel siendo la fuerza de penetración de los sándwich aproximadamente 3 veces mayor que la de los respectivos núcleos.

AGRADECIMIENTOS

M. Sánchez-Soto y M. Ll Maspoch agradecen la financiación recibida del Ministerio de Economía y Competitividad a través del proyecto MAT2013-40730-P

REFERENCIAS

- 1. KMETTY, Á. BÁRÁNY, T. KARGER-KOCSIS, J. (2010). Self-reinforced polymeric materials: A review. *Progress in Polymer Science*, 35, pp. 1288-1310.
- 2. CHENGCHENG G. LONG Y. HONGSHENG L. LING C. (2012). Development of self-reinforced polymer composites. *Progress in Polymer Science*, *37*, *pp*. 767-780.
- 3. MOORE, D.R, WILLIAMS, J.G. (2010). A protocol for determination of the adhesive fracture toughness of flexible laminates by peel testing: fixed arm and t-peel methods. ESIS.



Análisis y caracterización mecánica de nueva resina vinilester-poliuretano en laminados de alto gramaje con vidrio E, para su utilización en estructuras de edificación

<u>A. Navarro Muedra¹</u>, F. Segovia López², O. Sahuquillo Navarro³

¹Departamento Construcciones Arquitectónicas, Universidad Politécnica de Valencia, España.

³Instituto de Tecnología de Materiales. Universidad Politécnica de Valencia, España.

RESUMEN

El presente trabajo trata de la caracterización de material composite elaborado con novedosa resina base viniléster-uretano (VU) y tejido bidireccional de alto gramaje con fibra de vidrio E, de potencial aplicación en ingeniería civil: refuerzo para el hormigón a modo de armadura pasiva, o para estructuras de madera en uso; y en ingeniería química y naval ya que estas resinas presentan buena resistencia mecánica y mayor tenacidad que otras resinas de poliéster, además de tolerancia química a agentes químicos como son derivados del petróleo, disoluciones ácidas y alcalinas, y vapores calientes de distinta reactividad. Su menor exotérmia facilita la fabricación de laminados gruesos y densos en fibra. Actualmente estas resinas comienzan a utilizarse para fabricación por enrollamiento, centrifugación, además de proyección simultánea de fibra y resina debido a contenidos extras de estireno conducente a viscosidades apropiadas para dichas técnicas de fabricación. Se han evaluado las características mecánicas de laminados compuestos a flexión, cizalladura interlaminar y tenacidad a fractura en modo II. Se ha comprobado que existe una dependencia entre la tasa de energía relajada por deformación bajo carga a cizalladura (G_{IIC}) y las diversas características mecánicas obtenidas de dichos ensayos: módulo y resistencia a flexión, modulo y resistencia a cizalladura plana interlaminar. Los resultados obtenidos permiten una aproximación desde el punto de vista mecánico de su idoneidad para las mencionadas aplicaciones, al tiempo que suponen un punto de partida para estudiar la influencia de la durabilidad de dicho material en ambientes más agresivos (acuosos y alcalinos).

PALABRAS CLAVE: Composites, viniléster-uretano, cizalladura, flexión, fractura interlaminar, tenacidad G_{II} .

²Departamento de Ingeniería Mecánica y de Materiales, Universidad Politécnica de Valencia, España.



1. INTRODUCCIÓN

El mundo de los materiales compuestos está experimentando una gran revolución en sus usos y aplicaciones gracias a la gran versatilidad de propiedades que se pueden lograr modificando cualquiera de sus constituyentes, tanto el refuerzo como la resina aplicada. Ésto ha llevado a que la industria de la construcción empezara a utilizar resinas termoestables como sistemas de anclaje y adhesión en estructuras de hormigón como de ligante para la reparación de fábricas de piedra, empotramientos en madera (técnica beta), entre otras. Actualmente la siglas FRP engloban un sin fin de materiales que se están estudiando como refuerzos en elementos de madera [1-6] o para el hormigón [7-11].

Para poder entender y predecir hasta cierto punto el comportamiento de los materiales compuestos es necesario conocerlos un poco más, tanto en las características de los materiales como en el comportamiento de éstos durante su proceso de aplicación. Otros autores [12], han estudiado como puede utilizarse las resinas de viniléster (VE) junto con la fibra de carbono para conseguir elementos resistentes a los tratamientos de protección de la madera frente a los refuerzos de fibra de vidrio, en su competencia frente a resinas epoxys más caras y comparables en tenacidad.

Las resinas VE o ester-vinílicas son así llamadas por tener en las extremidades de sus moléculas grupos vinílicos (-C=CH₂). No pertenecen a la familia de los poliésteres insaturados (UP) aunque son transformadas como éstos. Mientras que los UP son sintetizados a partir de bi-ácidos y glicoles, las resinas VE son obtenidas por la modificación de epoxies con ácidos vinílicos. Además pueden ser sintetizadas a partir de epoxies derivados del Bisfenol: BPA o el BPF; siendo éstos últimos preferidos para aplicaciones que demanden mejor resistencia a solventes y altas temperaturas. Los ácidos insaturados acrílico o metacrílico son usados para modificar la base epoxídica y conferir reactividad a las resinas VE. El metacrílico es preferido debido al grupo metilo de su molécula que protege el grupo éster contra la acción del agua y otros solventes polares.

En general, las ventajas de las resinas VE viniléster se hacen cada vez más evidentes al empezar a aplicarlos en diversas construcciones sometidas a las acciones de ambientes agresivos, plataformas marinas, depósitos, anclajes al terreno, construcciones no conductivas y no magnéticas, refuerzos de estructuras, armaduras pasivas, armaduras activas, cables, recubrimiento de túneles y pasarelas, etc; pues genera productos que tienen propiedades muy características de resinas epoxi (resistencia y tencidad) pero con la procesabilidad de un poliéster (más fácil y económica). El uso de monómeros de estireno u otros reactivos de baja viscosidad permite que se obtengan a temperatura ambiente. Las resinas VE cuyo esqueleto molecular es de poliuretano (VU) poseen excelente resistencia química a ácidos y bases, así como una buena resistencia mecánica y mayor tenacidad; de ahí su novedad y la necesidad de caracterizar mecánicamente cualesquiera compuestos a estudiar. El objetivo del presente trabajo es caracterizar la resistencia a la fisuración interlaminar bajo modo II de fractura por esfuerzos de cizalladura de un laminado compuesto de resina VU con tejidos bidireccional de alto gramaje en fibra de vidrio E y correlacionarla con sus características mecánicas a flexión: módulo y resistencia; y a cizalladura interlaminar: módulo y resistencia.



2. MATERIAL Y MÉTODOS PARA SU CARACTERIZACIÓN MECÁNICA

Se elaboraron laminados mediante moldeo por contacto a mano (Hand Lay-up). La resina VU utilizada para este estudio ha sido ATLAC-580, compuesta por estireno, ácido metacrílico, monoéster con propano-1,2-diol. La resina polimerizó con PMEK (2.0% v/v) y Octoato de Co (0.2% v/v). Después de 24 horas, se sometieron los laminados a post-curados entre 70-100 °C durante algunas horas. De refuerzo se han utilizado 4 capas de un tejido plano bidireccional de alto gramaje (780 g/m²). Cada capa compuesta por una lámina de mazos de fibras de vidrio E orientados a 0° (eje longitudinal de las probetas) alternada con una lámina de fibra a 90° (transversal) y finalizada enlazadas con un fino mat (m) de entrelazamiento, según la configuración [0/90/m//m/90/0]_{2S}. Características físicas de los laminados son: densidad 1.67 ± 0.03 g/cm³, contenido en volumen de fibra 40.8 ± 1.4%, y de poros 2.3 ± 1.7%. La pre-grieta necesaria para ensayar el material a fractura en modo II se introduce durante la elaboración un inserto de aluminio de espesor 15 µm entre las capas centrales 4^a y 5^a, ambas de orientación 0-0°.

Todos los ensayos se han realizada en una máquina INSTRON 4202, de acuerdo al protocolo que marcan las normas UNE EN ISO 14125 y UNE EN ISO 14130 para los ensayos de flexión y cizalladura interlaminar. La realización del ensayo de fractura en modo II han sido la planteada siguiendo las ideas de Carlsson et al. [13]. Se basa en un ensayo a flexión a tres puntos en el que la grieta interlaminar preexistente es forzada a propagarse por los esfuerzos cortantes que aparecen en las dos superficies de la grieta. Estos cortantes se generan cuando se carga la probeta y aparece un movimiento relativo entre ambas superficies de la grieta, causando la propagación de ésta en modo II. Las dimensiones de la probetas a tener en cuenta en los cálculos son: espesor 8.0 \pm 0.4 mm (2h), longitud entre apoyos 80 mm (2L), ancho 24.0 \pm 0.5 mm (B), longitud de grieta inicial 20.0 \pm 0.1 mm (a₀). Las características mecánicas determinadas son: tenacidad a fractura interlaminar G_{IIC}, módulo E y resistencia σ a flexión, módulo G y resistencia τ a cizalladura. En el caso del módulo de cizalladura G, se ha calculado de acuerdo a un coeficiente de Poisson 0.12 [14].

3. RESULTADOS OBTENIDOS

Los resultados se presentan en las cuatro imágenes de la figura 1. La tenacidad a fractura en modo II, también conocida como tasa de energía relajada por deformación o resistencia al avance de grieta, se correlaciona tanto con propiedades como el módulo elástico (E y G) como con la resistencia (σ y τ). La elaboración a mano del laminado introduce variabilidad en la distribución de la porosidad y en un cierto desalineamiento de la fibra respecto del eje principal de la probeta. Tal justificaría que la dispersión datos que produzca factores de correlación inferiores a 0.90, pero apunta a la existencia de una relación directa entre propiedades tenaces como G_{IIC} y resistentes como módulo y resistencia. Los valores obtenidos indican que los compuestos de alto gramaje en resina VU muestran muy buenas características mecánicas y de resistencia a la propagación de grieta. Valores a flexión de E y σ por encima de 13.5 GPa y 250 MPa respectivamente son muy interesantes para aquellas aplicaciones donde se necesite la acción de refuerzo en dos direcciones. Análogamente, valores a cizalladura superiores a 6 GPa y 12 MPa también suponen una buena respuesta mecánica de estos compuestos.



Fig. 1. Correlación entre la tenacidad a fractura en modo II y las propiedades a flexión (parte superior) y cizalladura interlaminar (parte inferior).

La figura 2 muestra diversas micrografías de la superficie de fractura de los compuestos ensayados para el presente trabajo. Valores de G_{IIC} por encima de 2 kJ/m² indican una buena tenacidad y resistencia a la propagación de fisuras, debido a una buena combinación de resina VU de propiedades tenaces competitivas con las epoxy y tejidos bidireccionales de alto gramaje. La micrografía superior izquierda corresponde a una probeta del grupo de mayor tenacidad, en torno a 3 kJ/m². La rotura de la resina por cizalladura tiene forma de crestas o lengüetas debida a los esfuerzos de cizalladura que se producen en ese plano interlaminar. Se observa gran densidad de ellas, al tiempo que la resina bien distribuida entre los mazos de fibra del composite. La siguiente imagen (superior derecha) muestra la zona de fisuración desde el final del inserto pre-grieta. Aunque las fibras están agrupadas por la resina, no se observa una imagen como la anterior. Corresponde a un espécimen de tenacidad del orden de 1 kJ/m^2 . La imagen inferior izquierda hace referencia a los especímenes de mejor comportamiento tenaz en el rango de 2-3 kJ/m². Presentan algo menor densidad de lengüetas. Un detalle ampliado de la superficie de fractura de los especímenes aparece en la última micrografía (parte inferior derecha). La mayoría de las lengüetas son sinuosas, de morfología curvada o contorneada a modo de flama, con mayor superficie generada durante la deformación y fractura a cizalladura. Mientras que aparecen en menor extensión las de inferior tamaño, facetadas o talladas, y de relieve menos sinuoso. Los mayores valores de tenacidad o resistencia a la fractura interlaminar en modo II apuntan hacia la posibilidad de integrar la resina de VU en composites de tejido bidireccional y de alto gramaje destinados a la ingeniería civil y de construcción, entre otras aplicaciones de interés estructural.





Fig. 2. Superficie de fractura de distintas probetas del material compuesto.

4. CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos para el presente trabajo nos permiten concluir que los composites de tejido bidireccional de alto gramaje en fibra de vidrio-E y resina de viniléster-uretano muestran:

- Buenas propiedades mecánicas a flexión, cizalladura interlaminar, y tenacidad a fractura en modo II.
- Correlación lineal entre la tenacidad a fractura en modo II (G_{IIC}) y las propiedades mecánicas módulo (E) y resistencia (σ) a flexión, módulo (G) y resistencia (τ) a cizalladura.
- Morfología típica de la fractura interlaminar por esfuerzos de cizalladura: lengüetas o crestas de resina en gran cantidad, de morfología sinuosa a modo de flama para las muestras más tenaces, y facetadas o talladas y en algo menor cantidad para las muestras menos tenaces.

REFERENCIAS

1. Bulleit WM. Reinforcement of wood materials: a review. Wood Fibre Sci (1983);16(3):391-7.

2. VandeKuilen JWG. Theoretical and experimental research on glass fibre reinforced



laminated timber beams. In: Proceedings of the international timber engineering conference, London, England, vol. 3;(1991). p. 3.226–33.

3. Ogawa H. Architectural application of carbon fibres: development of new carbon fibre reinforced glulam. Carbon (2000);38:211–26.

4 Gilfillan JR, Gilbert SG, Russell DP. Enhancement of the structural performance of home-grown Sitka spruce using carbon fibre reinforced polymer. Struct Eng (2001);79(8):23–8.

5 Gilfillan JR, Gilbert SG, Patrick GRH. The use of FRP composites in enhancing the structural behavior of timber beams. J Reinf Plast Compos (2003);22(15):1373–88.

6 Borri A, Corradi M, Grazini A. A method for flexural reinforcement of old wood beams with CFRP materials. Compos Part B (2005);36:143–53.

7 Taranu.N, Oprisan.G Budescu. M and Gosav.I. -Hollow concrete Poles with Polimeric Composite Reinforcement. Journal of Applied Sciences 9. 14 (2009); 2584-2591.

8 Parra. C, Martínez-Conesa. E, Valcuende. M, Garrido.A. Análisis de métodos para evaluar el refuerzo a esfuerzo cortante con CFRP en vigas de hormigón armado. Informes de la Construccion Vol. 64 (2012); 197-206.

9 Karabinis. A.I., Rousakis. T.C. Concrete confined by FRP material: a plasticity approach. Engineering Structures 24 (2002); 923–932.

10 Tomasz Trapko. Fibre reinforced cementitious matrix confined concrete elements. Materials and Design 44 (2013) 382–391.

11 Robert.M, Benmokrane.B. Combined effects of saline solution and moist concrete on long-term durability of GFRP reinforcing bars. Construction and Building Materials 38 (2013) 274–284.

12 Pirvu. A, Gardner. D.J, López-Anido. R. Carbon fiber-vinyl ester composite reinforcement of wood using the VARTM/SCRIMP fabrication process. Composites: Part A 35 (2004) 1257–1265.

13 Carlsson, L.A., Gillespie, J.W., Pipes, R.B., "On the analysis and design of the end notched flexure (ENF) specimen for mode-II testing", Journal of Composite Materials 20 (1986) 594-604.

14 Miravete A.et al. Materiales Compuestos, Ed. A. Miravete, Zaragoza, vol. 1; (2000). p. 173-177.



Determinación de contracción de curado y punto de gelificación en preimpregnados termoestables

M.R. Martínez-Miranda, M. R. Gude

Fundación para la Investigación, Desarrollo y Aplicación de Materiales Compuestos (FIDAMC), España

maria.rosario.martinez@fidamc.es

RESUMEN

El presente trabajo muestra el estudio realizado para la determinación del punto de gelificación y la contracción de curado en un preimpregnado (prepreg) de fibra de carbono y matriz termoestable (epoxi). Los preimpregnados son muy utilizados en procesos de fabricación de materiales compuestos pero la determinación de estas propiedades no es sencilla debido a la presencia de la fibra. El objetivo de este trabajo es validar diferentes criterios aplicados a dos técnicas de ensayo diferentes: reología y análisis termomecánico (TMA). Para ello se han realizado ensayos isotermos a varias temperaturas (130°C, 150°C y 170°C). Los tiempos de gelificación obtenidos son similares para todos los criterios aplicados y se han obtenidos los mismos valores de contracción de curado con las dos técnicas empleadas.

PALABRAS CLAVE: Preimpregnados, punto de gel, reología, análisis termomecánico (TMA), contracción de curado

1. INTRODUCCIÓN

La gelificación es uno de los fenómenos más importantes que ocurren durante la reacción de curado de las resinas termoestables, que comienza con la formación y expansión de las cadenas lineales para dar cadenas ramificadas y, en la mayoría de los casos, redes tridimensionales.

El aumento del peso molecular de las cadenas según avanza el curado produce una transformación irreversible en la que se pasa de un líquido viscoso a un gel elástico denominada "punto de gel". Desde un punto de vista macroscópico, la gelificación provoca un aumento de la viscosidad que tiende a infinito, un aumento de la rigidez y el desarrollo de propiedades elásticas que no existían en el pre-gel. Conocer este punto es imprescindible para el diseño de ciclos de curado y predicción del flujo de la resina en procesos de inyección y compactación.

Durante la reacción de curado se produce además una disminución del volumen específico debido a que el volumen libre ocupado por las cadenas poliméricas se reduce y se produce una contracción química de la resina que se conoce como contracción de



curado. Este proceso afecta al acabado superficial de la pieza y, por lo tanto, para reducir al mínimo los fallos de la superficie y obtener una buena calidad superficial, es necesario poder medir y monitorizar la contracción de curado.

En fabricación de materiales compuestos, el uso de prepregs como material de partida está muy extendido, debido a sus ventajas como son su fácil manejo y la distribución homogénea de fibra-resina, entre otras. Debido a la diferencia entre la reología de una resina y de un prepreg, surge la necesidad de medir las propiedades de punto de gel (GP) y contracción de curado directamente sobre los materiales preimpregnados.

Existen diversos estudios, técnicas y criterios para determinar estas dos propiedades en resinas termoestables. Sin embargo, no todos son aplicables a la determinación de la contracción de curado y el punto de gelificación en prepregs termoestables de fibra de carbono debido a la presencia de la fibra.

En este trabajo se ha estudiado la determinación del punto de gelificación y la contracción de curado de un prepreg termoestable con fibra de carbono mediante reología y análisis termomecánico (TMA) en curados isotermos y se han comparado diferentes criterios para la determinación de estas propiedades.

2. EXPERIMENTAL

2.1 Material y preparación

Para este estudio se ha utilizado un prepreg de cinta unidireccional de uso común en aeronáutica (8552/AS4 con un 34% w/w de resina, de Hexcel).

Se laminaron 5 capas frescas de prepreg con orientación (0/90/0/90/0). De ellos se extrajeron dos tipos de muestras: discos de 26mm de diámetro (para reología) y discos de 4mm de diámetro (para TMA).

2.2 Equipos y metodología

El estudio reológico, para determinar el GP y la contracción de curado, fue realizado con un reómetro AR-G2 de TA Instruments, usando la geometría platos paralelos con platos de 25mm en modo oscilatorio. La variación de la fuerza normal (Fn), el gap (distancia entre platos) o tan δ fue registrada en función del tiempo de ensayo.

Los ensayos de contracción de curado también fueron realizados con un Q400 TMA de TA Instruments, en modo "expansión".

Los ensayos se realizaron en condiciones isotermas (130, 150 y 170°C) durante diferentes tiempos. Se eligieron curados isotermos debido a la presencia de dos efectos opuestos en curados dinámicos: la dilatación de la resina con el aumento de la temperatura y la contracción de curado de la resina.

En la bibliografía se pueden encontrar diferentes métodos reológicos para determinar el GP, algunos de ellos bastante populares a pesar de que no se aplican correctamente. Algunos de estos métodos consisten en medir el cambio en la viscosidad (la viscosidad tiende a infinito [1] o la viscosidad mínima aumenta 3 décadas ($n_{gel time} = 10^3 n_{minima}$,



según la norma prEN6043:1995), el cambio en la pendiente del módulo de almacenamiento (G') o el corte del módulo de almacenamiento y el módulo de pérdida (G' y G'') [2, 3]. Sin embargo, los cambios de pendiente no se observan en todos los sistemas o algunos curados muestran múltiples cambios de pendiente. Además, el punto de corte de G' y G'', cuando se observa, coincide con la gelificación solo en ciertos casos especiales [4].

La Figura 1 muestra un ensayo de reología de un prepreg donde se puede observar que las curvas G' y G' (\circ, \bullet) no se cortan y no se observa el cambio de 3 décadas en la viscosidad (x) debido a su alta viscosidad inicial.



Fig. 1. Ensayo isotermo a 170°C de prepreg (G', G" y |n*| frente al tiempo)

En este trabajo se han utilizado los siguientes criterios:

- El onset en la Fuerza Normal a gap constante [5].
- El onset en el gap a Fuerza Normal constante.
- En un ensayo multifrequency, el punto en el que tan δ es independiente de la frecuencia.
- En un ensayo multiwave, el punto en el que tan δ es independiente de la deformación [4].

Para la contracción de curado, tanto por reología como por TMA, se han realizado ensayos manteniendo la Fuerza Normal constante registrando el cambio del gap. Los valores de gap inicial y final (donde el gap se estabiliza) nos permiten cuantificar la contracción experimentada por el material durante el curado.

3. RESULTADOS

3.1 Onset en la Fuerza Normal (Fn)

El cambio en la Fn durante el curado fue medido en dirección perpendicular a los platos manteniendo el gap entre platos constante. El GP fue determinado en el onset de la curva de Fn en función del tiempo de ensayo. La Figura 2 muestra el termograma de un isotermo a 170°C, donde el onset se determina en el punto de inicio de la caída de la fuerza normal.





Fig. 2. Ensayo isotermo a 170°C a gap constante

3.2 Onset en el Gap (reología y TMA)

Al contrario que en los ensayos anteriores, en estos ensayos se registra el cambio del gap manteniendo la fuerza normal constante y el onset se localiza en la zona en la que finaliza la caída del gap y se estabiliza. Este punto determina el GP. Estos mismos ensayos se utilizan para medir la contracción de curado.

La Figura 3 muestra el termograma de un isotermo a 170°C realizado con reómetro (A) y TMA (B).



Fig. 3. Ensayos isotermos a 170°C a Fn constante: A) con reómetro, B) con TMA

3.3 Ensayos multifrequency

El fundamento de estos ensayos consiste en que en el punto de gelificación tan δ es independiente de la frecuencia. Para ello, se ha realizado un ensayo multifrequency a 0.1, 0.5 y 1.0Hz y el punto de corte de las tres curvas determinará el GP. La Figura 4A muestra un ensayo multifrequency a 170°C.

3.4 Ensayos multiwave

Basado en el mismo fundamento que los ensayos multifrequency, se han realizado también ensayos multiwave, donde se usa una onda compuesta por tres frecuencias harmónicas (múltiplos enteros) de la frecuencia fundamental. Las ventajas de este método radican en su velocidad, ya que medidas realizadas a frecuencias mayores no necesitan tiempo adicional debido a que los ensayos a las tres frecuencias se realizan simultáneamente. La Figura 4B muestra un ensayo multiwave a 170°C.



Fig. 4. Ensayos isotermos a 170°C: A) multifrequency, B) multiwave

La Tabla 1 muestra los resultados obtenidos de punto de gelificación para las tres temperaturas isotermas con cada uno de los criterios. En ella se observa que, como era de esperar, el tiempo de gelificación disminuye al aumentar la temperatura de curado. La ligera dispersión de los resultados observada para cada temperatura está dentro del rango esperable (el punto de gel dado en ficha técnica del material a 177°C es de 12-22 minutos).

Diversas variables como el tiempo de preparación y carga de muestra (que se mantuvo al mínimo), tiempo de estabilización de la temperatura o la heterogeneidad fibra/resina del propio prepreg podrían explicar estas diferencias.

T ^a de			tgel (min)		
curado (°C)	Fn _{onset}	Gap _{onset} rheology	Gap _{onset} TMA	Multi frequency	Multiwave
170	16	20	25	20	21
150	44	39	38	44	40
130	93	93	92	90	*
*No se observa corte en las curvas de Tan δ .					

Tabla 1. Tiempo de gel determinado con los diferentes criterios

La Tabla 2 recoge los valores de contracción de curado obtenidos por reología y TMA para cada temperatura de curado. Estos valores son similares para las dos técnicas, siendo la contracción de curado independiente de la temperatura de curado.

T^{a} do surodo (9C)	Contracción de curado (%)		
	Reología	ТМА	
170	2.4	1.9	
150	2.0	2.2	
130	3.2	3.1	

Tabla 2. Resultados de la contracción de curado

Los valores obtenidos se encuentran por debajo de los publicados en bibliografía para una resina epoxi (3.5-4.5%) [6]. Esta diferencia puede deberse a que el material ensayado se trata de prepreg y no de resina.



3. CONCLUSIONES

Se ha comprobado que los cinco métodos analizados son válidos para la determinación del punto de gel en preimpregnados de fibra de carbono y matriz epoxi. Para el método multiwave, la determinación en el isotermo de 130°C no ha sido posible, pudiendo deberse a que no se han seleccionado las frecuencias óptimas para el ensayo.

Los ensayos multifrequency y multiwave son dos métodos menos sujetos a subjetividad al tratarse de un punto de corte y no de un onset de cálculo de límites manuales.

Los valores de contracción de curado obtenidos mediante reología y TMA son muy similares, demostrando la validez de ambos métodos para este estudio.

REFERENCIAS

- 1. MIJOVIC J., KENNY J.M. Y NICOLAIS L. (1993). Comparison of Kinetic and Rheological Evaluation of Gel Time for an Amine-epoxy System. *Polymer, 34, pp.* 207
- 2. WINTER H.H. (1987). Can the gel point of a cross-linking polymer be detected by the G'-G" crossover? *Polymer Engineering and Science*, *27*, *pp. 1698-1702*.
- 3. GILLHAM J. K. Y BENCI J.A. (1974). Isothermal Transitions of a Thermoseting System. *Journal of Applied Polymer Science*, 18, 951
- RAGHAVAN S. R., CHEN L. A., McDOWELL, C. ET AL (1996). Rheological study of crosslinking and gelation in chlorobutyl elastomer systems. *Polymer, Vol.* 37, No. 26, pp. 5869-5875
- 5. HARSCH M. Y HERZOG F. (2008). Cure-induced Normal Force Development in Unfilled and Filled Epoxy Resins. *Journal of Composite Materials, 42, pp. 2299*
- 6. SHAH D. U. Y SCHUBEL P. J. (2010). Evaluation of cure shrinkage measurement techniques for thermosetting resins. *Polymer Testing*, 29, 629-639



Comparación entre el curado ultravioleta y el infrarrojo

I. Tena, I. Sáenz-Domínguez, M. Sarrionandia, J. Aurrekoetxea

Departamento de Mecánica y Producción Industrial, Mondragon Unibertsitatea, España.

RESUMEN

En el presente trabajo se han comparado los tiempos de curado y la resistencia interlaminar de laminados de poliéster reforzados con fibra de vidrio mediante radiación ultravioleta e infrarrojos. Los resultados muestran que la tecnología de infrarrojos es válida para curar laminados de hasta 6 mm de espesor, pero la radiación ultravioleta es mucho más rápida. En lo que a las propiedades mecánicas se refiere, ambas tecnologías confieren propiedades similares. Por lo tanto se concluye que para materiales compuestos reforzados con fibra de vidrio la radiación UV es más competitivo.

PALABRAS CLAVE: Curado, ultravioleta, infrarrojos.

1. INTRODUCCIÓN

El coste de los procesos de fabricación representa uno de las contribuciones más elevadas en el precio final de los materiales compuestos, de ahí que se estén buscando alternativas más rápidas y económicas. Una de las estrategias más prometedoras es el desarrollo de las técnicas de curado alternativas, entre las que destacan la tecnología de microondas y ultravioleta (UV). La radiación infrarroja (IR) se emplea ampliamente para el calentamiento de termoplásticos, pero el curado de resinas termoestables es un campo menos estudiado.

La radiación UVA (longitud de onda $0,3-0,4 \mu m$) y la IR (longitud de onda $0,6-8 \mu m$) forman parte del espectro electromagnético, pero el principio para curar las resinas son diferentes. En el caso del IR el curado se induce al generar calor mediante la polarización de la resina y la absorción de las fibras [1], por lo que los mecanismos de iniciación de la reacción de curado son los mismos que en el curado convencional. El potencial del curado IR se debe a que al ser un calentamiento volumétrico es mucho más rápido y homogéneo que los sistemas clásicos que se basan en la conducción del calor desde la superficie hacia el interior del laminado. La tecnología IR es válida tanto para materiales compuestos reforzados con fibra de vidrio como de carbono. El principio del curado UV no se basa en el calentamiento de la resina, sino que la reacción de curado se inicia mediante la descomposición de fotoiniciadores que absorben la radiación UV [2]. Las posteriores fases de propagación y finalización son las mismas que en el curado térmico. La principal limitación del curado UV es que sólo permite el curado laminado de fibra de vidrio, ya que las fibras de carbono son totalmente opacas a la radiación UV.



En ambos casos hace falta una exposición directa de la radicación, por lo que se debe aplicar en procesos de molde abierto como el enrollamiento filamentario, el encintado automático (ATL, AFP) o la infusión. Se han publicado varios trabajos sobre el curado IR [1, 3] y el UV [2, 4] aplicado en estos proceso, pero no se ha realizado una comparativa directa entre ambas tecnologías.

2. MATERIALES, PROCESOS Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

2.1. Materiales

La resina y las fibras han sido las mismas para ambas tecnologías de curado. En el caso del refuerzo, se ha empleado una banda de vidrio E cuasi-unidireccional (el refuerzo contiene una pequeña cantidad de fibras a 90° para mantener la cohesión entre las fibras a 0°) con un gramaje de 300 g/m². La resina es una polyester insaturada (FPC-7621 NA, Irurena S.A.) a la que se le ha añadido un fotoiniciador (combinación de Irgacure 379 e Irgacure 819) para el curado UV, mientras que para el curado IR se añade un 2% de catalizador (peróxido de metil etil cetona, Hegardt S.L.) y un 2,5 % de acelerador (octoato de cobalto 6%, Hegardt S.L.). A fin de estudiar el efecto del espesor del laminado se han fabricado mediante contacto a mano dos tipos de probetas para cada tecnología de curado; una de 3 mm de espesor compuesta por 12 capas de tejido, y la segunda de 6 mm de espesor con 24 capas. Todas las probetas son planas y tienen una anchura de 50 mm.

2.2. Curado UV e IR

El número de la nomenclatura de las probetas se refiere al espesor (3 ó 6 mm), mientras que las dos letras posteriores identifican el tipo de curado (IR para infrarrojos y UV para ultravioleta). Tanto en el curado IR como en el UV la radiación se ha aplicado en una sola cara. El curado UV se ha realizado con una lámpara LED (Phoseon Technology) de 395 nm de longitud de onda en el pico y una intensidad de 1 W/cm². El proceso se ha monitorizado mediante un sensor eléctrico (Optimold, Synthesites Innovative Technologies Ltd.) colocado en la cara opuesta a la irradiada. La resistencia medida por el sensor es sensible al grado de curado de la foto-resina, los detalles de la calibración están reportados por Tena et al [5]. En el caso del curado IR se ha empleado una lámpara (106840-002, Research Inc.) con un rango de longitudes de onda comprendidos entre 0,8 y 6 μ m, con una intensidad de 500 W y con un área de emisión 60 × 80 mm². La distancia entre la lámpara y la probeta era de 60 mm. Estas condiciones se determinaron tras una batería de ensayos de puesta a punto en las que se obtenían temperaturas de entre 110 y 130 °C, temperatura de curado recomendada para esta resina poliéster. Para monitorizar el curado se han embebido termopares de tipo J en la capa superior, media e inferior. Posteriormente, en base a la historia térmica registrada durante el curado, se ha realizado una caracterización mediante calorimetría diferencial de barrido (Mettler Toledo DSC1 STARe) para determinar el instante en el que finalizaba el curado.

2.2. Caracterización mecánica

El objetivo de la caracterización debe ser la identificación de diferencias en el curado de la matriz, por lo que se ha seleccionado el ensayo de cortadura interlaminar sobre viga corta (*Interlaminar Shear Strength*, *ILSS*, ASTM D2344). Siguiendo las



recomendaciones de dicha norma la geometría del ensayo y la probeta se muestran en la Figura 1, donde l es la longitud de la probeta; e, el espesor de la probeta; y, b es el ancho de la probeta. La distancia entre apoyos ha de ser cuatro veces el espesor.



Fig. 1. Esquema del ensayo para la obtención del ILSS (a), y geometría de las probetas (b) (ASTM D2344).

Todos los ensayos se realizaron a una velocidad de 1 mm/min con una célula de carga de 5 kN. En cada caso se ensayaron 5 probetas de cada tipo. Todas las probetas ensayadas a flexión se han inspeccionado en un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-5600LV para comprobar si la rotura es interlaminar. La resistencia interlaminar en flexión de viga corta se calcula mediante la siguiente ecuación:

$$F^{\rm sbs} = 0,75 \frac{P_{\rm m}}{b \cdot e} \tag{1}$$

donde, F^{sbs} es la resistencia interlaminar en viga corta (MPa); P_{m} es la carga máxima soportada por la probeta (N); *b* es el ancho de la probeta (mm); y, *e* es el espesor de la probeta (mm).

3. RESULTADOS Y DISCUSION

3.1. Curado

En la Figura 2 se muestra la evolución de la temperatura en las tres capas en las que se han colocado los termopares. La primera conclusión que se puede extraer es que la diferencia de temperaturas en la probeta 3IR son menores que en la probeta 6IR, 10 °C en la primera frente los 34 °C de la segunda. La otra evidencia desvela que el efecto del espesor es doble; por una parte al aumentar el espesor la intensidad IR que llega al material es menor, pero a la vez el carácter exotérmico de la reacción aumenta generando temperaturas más elevadas para capas a idéntica posición. Esto se constata al comparar los 135 °C que se alcanzan en la capa superior de la probeta 6IR frente a los 120 °C en 3IR, situación que se repite al comparar las señales de los termopares a 3 mm de profundidad (capa inferior en 3IR y capa intermedia en 6IR). La caracterización del proceso de curado mediante IR se ha completado con el estudio de calorimetría diferencial de barrido. Las historias térmicas registradas por los termopares embebidos en la parte central de las probetas 3IR y 6 IR se han utilizado para replicar las



condiciones de curado en el proceso. Como se puede observar en la Figura 2b la probeta de mayor espesor necesita un 30% más de tiempo para alcanzar su grado de conversión máximo.



Fig. 2. Evolución de la temperatura del laminado durante el curado IR (a), y curvas de calorimetría diferencial de barrido (b). Las curvas del DSC han sido desplazadas verticalmente para facilitar la interpretación.

En el caso del curado UV, y al tratarse de una lámpara LED que no emite radiación IR, en el peor de los casos la temperatura aumenta 15 °C, por lo que no se tiene en cuenta la contribución de la temperatura en el proceso de curado. Estas pequeñas variaciones de temperatura también justifican el empleo del sensor eléctrico para monitorizar la evolución del curado y no los termopares. Como se puede observar el curado es muy rápido, aunque hay un cierto tiempo de incubación. En el caso de la probeta 3UV este periodo inicial es de unos 3 s, mientras que en la probeta 6UV es de 15 s, lo que indica que la intensidad en este segundo caso es menor con lo que la iniciación de la reacción también es más lenta. En lo que se refiere al tiempo necesario para alcanzar el grado de conversión máxima, la probeta 3UV necesita 105 s y la probeta 6UV 240 s.


Fig. 3. Evolución de la resistencia eléctrica (*R*) y la temperatura con el tiempo para las probetas 3UV (a) y 6UV (b).

3.2. Propiedades mecánicas

A la hora de calcular los valores de *ILSS* se han seleccionado todas aquellas probetas en las que se ha podido comprobar con un microscopio electrónico de barrido que la rotura era interlaminar. Los resultados de las cuatro probetas se recogen en la Figura 4, de la que se puede observar que las diferencias en resistencia son muy similares, lo que avala que la calidad del curado en todos los casos es similar.



Fig. 4. Resistencia interlaminar (F^{sbs}) de las probetas curadas con IR y UV.

4. CONCLUSIONES

En el presente trabajo se han comparado las tecnologías de curado IR y UV, para lo que se han estudiado los tiempos de proceso y las propiedades mecánicas. La primera conclusión es que hasta un espesor de 6 mm, máximo analizado, ambas tecnologías consiguen materiales compuestos con propiedades mecánicas idénticas. Sin embargo, cuando se considera la rapidez de curado la tecnología UV se muestra entre un 10 y 15% más rápido dependiendo del espesor de la probeta. En el caso del curado IR, el efecto del espesor debe considerarse en dos aspectos, la penetración de la radiación IR y el calor generado por la naturaleza exotérmica de la reacción. Esto complica la puesta a punto del curado IR, ya que aumenta la cantidad de factores a tener en cuenta. En el



caso del curado UV la puesta a punto y control del proceso es más sencillo, ya que el curado no genera calor.

AGRADECIMIENTOS

I. Sáenz-Domínguez agradece la beca para realizar estudios universitarios y otros estudios superiores 2014-2015 concedida por el Departamento de Educación del Gobierno Vasco (N° de solicitud 201420150014589). I. Tena agradece la beca predoctoral concedida por el Departamento de Educación del Gobierno Vasco (BFI 2011-228). Los autores quieren agradecer al Departamento de Industria del Gobierno Vasco la financiación del proyecto en el marco de GAITEK (PULTR-UV 2013/0000447).

REFERENCIAS

- 1. ENDRUWEIT A, JOHNSON MS, LONG AC. (2006) Curing of composites by ultraviolet radiation: A review. *Polymer Composites*, 27, pp. 119–128.
- CHERN B.C., MOON T.J. y HOWELL J.R. (2002) On-line processing of unidirectional fiber composites using radiative heating: II. Radiative properties, experimental validation and process parameter selection. *Journal of Composite Materials*, 36, pp. 1935–1956.
- 3. DUAN Y., WANG Y., TANG Y., LI D., LU B. (2010) Fabrication and mechanical properties of UV-curable glass fiber-reinforced polymer-matrix composite. *Journal of Composite Materials*, 45, pp. 565–572.
- 4. NAKOUZI S., BERTHET F., LE MAOULT Y. y SCHMIDT F. (2013) Simulations of an Infrared Composite Curing Process. *Key Engineering Materials, 554–557, pp. 1517–1522.*



Activación superficial con tecnología láser de composites de fibra de carbono y benzoxazina en aplicaciones de encolado

M.A. Rodríguez Chacón¹, <u>R. Páez Vera¹</u>, J.M. Castillo Rodríguez¹, F.J. Botana Pedemonte², L. González Rovira², M. Botana Galvin²

¹Titania, Ensayos y Proyectos Industriales. Parque Tecnobahía, Edif. Retse, 11500. El Puerto de Santa María, Cádiz, España

²Laboratorio de Ensayos, Corrosión y Protección. Departamento Química Inorgánica, Universidad de Cádiz, Escuela Superior de Ingeniería, 11519 Puerto Real, Cádiz, España

RESUMEN

Los composites de nueva generación con resina benzoxazina proponen una combinación única de propiedades de gran interés para la industria aeronáutica, aunando propiedades retardantes de fuego, humo y baja toxicidad (FST), que presentan las resinas fenólicas, con la alta resistencia y módulo de las bismaleimidas.

Este trabajo tiene como objetivo evaluar el comportamiento de resinas benzoxazina cuando son sometidas a un determinado tratamiento de activación superficial, tratamientos convencionales como peel-ply y matizado y su comparación cuando se utiliza una tecnología automatizable como la radiación láser UV. Para ello se han usado paneles de resina benzoxazina con tejido seco de fibra de carbono, los cuales fueron activados superficialmente con los tres métodos descritos anteriormente y posteriormente encolados y curados en prensa de platos calientes. Por último, se llevó a cabo una caracterización superficial mediante la evaluación de la energía libre superficial seguida de microscopía electrónica, rugosidad y ensayos de resistencia a cortadura de sistemas encolados. Los resultados revelaron comportamientos mecánicos similares entre los tratamientos tradicionales y una mejora en las muestras tratadas con láser UV, lo cual abre una vía a la utilización de dichos tratamientos para estudios posteriores sobre tratamientos superficiales en resinas benzoxazina.

PALABRAS CLAVE: Benzoxazina, caracterización superficial, composite, láser, energía libre superficial, peel-ply.

1. INTRODUCCIÓN

La unión adhesiva entre dos estructuras es el método más apropiado de unión, donde la resistencia, rigidez y comportamiento a fatiga debe ser maximizada con el mínimo peso. El tratamiento superficial es quizás el factor más importante que gobierna la calidad de una unión adhesiva, dependiendo su éxito de factores críticos como la mojabilidad y adherencia del adhesivo sobre el sustrato (*según Baldan et al* [1] y [2]).



Los tratamientos superficiales incrementan la resistencia de la unión modificando la superficie del sustrato de diferentes maneras, principalmente incrementando la energía libre superficial y la rugosidad, aumentando esta última el número de enclavamientos mecánicos entre el adherente y el adhesivo. La mayoría de métodos para obtener la energía libre superficial se basan en la medida del ángulo de contacto y la ecuación de Young que relaciona tales ángulos con las energías libres interfaciales del líquidovapor, γ_{LV} , sólido-vapor, γ_{SV} , y sólido-líquido, γ_{SL} . El equilibrio entre tales tensiones es el que fija el valor del ángulo de contacto (*según Matykina et al* [3]).



Son varias las teorías de cálculo de energía libre superficial de sólidos, fundamentándose todas en la interacción del sustrato y formación de enlaces intermoleculares. En este trabajo se ha estudiado el método de Owens, Wendt, Rabel and Kaelble (*según Baldan, Zisman et al* [1,4]). Dicho método requiere la utilización de al menos dos líquidos, uno polar y otro apolar, dividiendo la tensión superficial en dos componentes, una componente polar (γ_s^P) y otra dispersiva o apolar (γ_s^D). La suma de ambas equivale al valor de energía libre superficial.

$$\gamma_{LV}(\cos\theta + 1) = 2(\gamma_L^D \gamma_S^D)^{1/2} + 2(\gamma_L^P \gamma_S^P)^{1/2}$$
(2)

El objetivo de este trabajo has sido estudiar el comportamiento de resina benzoxazina cuando son activadas con diferentes tratamientos superficiales en aplicaciones de encolado, para ello se han realizado medidas de ángulos de contacto, cálculo de energía libre superficial, evaluación de rugosidad, microscopía electrónica y ensayos de resistencia a cortadura de uniones encoladas.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1 Materiales

Se han usado paneles de composite fabricados mediante *Liquid Resin Infusion* (LRI) con resina benzoxazina Loctite BZ 9130 AERO de Henkel y tejido seco 5HS 370 GSM HTA40 6K con una última capa de tejido pelable de nylon 60-B/R de Tygavac advance.

2.2 Tratamientos superficiales

Los tratamientos superficiales utilizados en este trabajo han sido 3: peel-ply, peel-ply seguido de un suave matizado manual con lija de 220 grit y por último láser. La activación con láser se llevó a cabo con un láser UV de ND:YAG (TruMark 6350), que emite a 355 nm con una potencia nominal de 5W. Los parámetros de activación fueron: Potencia, 80%; Frecuencia, 20 KHz; y velocidad de procesado, 1000 mm/s.



2.3 Preparación de paneles encolados para ensayos de resistencia a cortadura

Una vez se activaron los paneles se encolaron con adhesivo tipo film también de naturaleza benzoxazina Loctite BZ9691 AERO de Henkel, en una prensa de platos calientes Fortune Presses. Posteriormente fueron mecanizados según UNE-EN-2243-1 y ensayados en una máquina universal de ensayos INSTRON modelo 5982 de 100KN.

2.4 Medidas de ángulos y cálculo de energía libre superficial

Los ángulos de contacto se midieron con una lupa estereoscópica Leica MST-53 y se utilizó un volumen de gota de 4-5 μ L. Con el fin de obtener mayor representatividad de la muestra, se tomaron las medidas de los ángulos derecho e izquierdo y por triplicado.

Mediante el método de Owens, Wendt, Rabel and Kaelble descrito en la *Introducción* se calculó la energía libre superficial (γ_S) de cada sustrato activado, utilizándose para ello 2 líquidos, uno polar (agua) y otro apolar (diiodometano). Los datos de energía libre superficial usados en el cálculo se resumen en la tabla 1 (*según Van Oss et al* [5]).

Líquido	$\gamma_{\rm L} ({\rm mJ/m^2})$	$\gamma_L^D (mJ/m^2)$	$\gamma_L^P (mJ/m^2)$
Agua	72.8	51.0	21.8
Diiodometano	50.8	50.8	0

Tabla 1. Energía libre superficial de agua y diiodometano

Linearizando la ecuación (2), se obtuvieron las componentes polar (γ_s^P) y dispersa (γ_s^D) de la energía libre superficial del sólido, siendo la pendiente y la ordenada en el origen de la ecuación (3) respectivamente (las representaciones se observan en la figura 1). La suma de ambas componentes da como resultado el valor de la energía libre superficial.

$$\gamma_L \left(\cos\theta + 1\right) / [2(\gamma_L^D)^{1/2}] = (\gamma_S^P)^{1/2} [(\gamma_L^P)^{1/2} / (\gamma_L^D)^{1/2}] + (\gamma_S^D)^{1/2}$$
(3)



Fig. 1. Cálculo de $\gamma_{s}^{P} y \gamma_{s}^{D}$



3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La tabla 2 incluye los resultados de energía libre superficial obtenidos. Se observó que el tratamiento con mayor energía libre superficial es el láser, $\gamma_S = 72.4 \text{ mJ/m}^2$, mientras que los tratamientos peel-ply y peel-ply con matizado presentaron valores similares: 52.2 y 46.1 mJ/m², respectivamente. También se notó que la energía libre superficial de los diferentes tratamientos (peel-ply+mat. < peel-ply < láser) incrementó con la mojabilidad de la superficie.

Tratamiento	γs	γ_{s}^{D}	γ_{s}^{P}	$\theta_{\text{Diiodometano}}$	θ_{Agua}
Peel-ply + matizado	46.1	40.8	5.2	37.5°	74.4°
Peel-ply	52.2	33.2	19.0	51.9°	53.6°
Láser	72.4	50.0	22.4	10.1°	33.4°

Tabla 2. Energía libre del sólido v	ángulos de contacto
-------------------------------------	---------------------

Los datos de γ_s se expresan en (mJ/m²)

Las figura 2 muestra los resultados de la energía libre superficial del sólido con sus respectivas componentes. En todos los casos se observó una mayor contribución de la componente dispersiva frente la componente polar.



Fig. 2. Energía libre superficial y sus componentes

La rugosidad se estudió mediante perfilometría óptica y se obtuvieron los parámetros *Sa* del perfil completo (macro rugosidad) y del perfil con filtro gaussiano con longitud de onda de corte de 80 μ m (micro rugosidad). La tabla 4 resume los valores obtenidos para ambos parámetros. Asimismo, la figura 4 muestra el mapa de rugosidad del láser.

Tratamiento	Macro rugosidad <i>Sa</i> (μm)	Micro rugosidad <i>Sa</i> (µm)
Peel-ply + matizado	12.0	0.316
Peel-ply	16.2	0.360
Láser	14.3	0.398

i adia 4. Rugosiuau	Fabla	4.	Rugosida	ıd
---------------------	-------	----	----------	----





Fig. 4. Rugosidad láser

En esta ocasión, el tratamiento láser presentó un *Sa* intermedio de macro rugosidad (14.3 µm) respecto a los otros tratamientos no observándose una relación directa entre el aumento de la macro rugosidad y la mojabilidad (peel-ply+mat. < láser < peel-ply). En cambio, sí se observó esta relación con la micro rugosidad donde el láser presentó la máxima observada (0.398 µm) correspondiendo con el mínimo valor de ángulo de contacto (θ_{Agua} : 33.4°). La imagen de la figura 5 es un ejemplo de zonas con micro rugosidad observada mediante microscopía electrónica (SEM).



Fig. 5. SEM. Láser. 5000X

Para finalizar, se llevó a cabo una batería de ensayos de resistencia a cortadura donde se observó una mejora cuando las muestras fueron activadas con láser frente a los encolados tradicionales como peel-ply y peel-ply con matizado.

Tratamiento superficial	Resistencia a cortadura (MPa)			
Peel-ply + matizado	25.98 ± 2.00			
Peel-ply	24.45 ± 1.00			
Láser	29.33 ± 1.00			

Tabla 5. Resultados resistencia a cortadura



4. CONCLUSIONES

Se ha evaluado la activación superficial para encolado de paneles de resina benzoxazina con tres métodos diferentes: peel-ply, peel-ply con matizado manual y láser UV. De los ensayos realizados se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- 1. En todos los tratamientos se observa una relación directa entre el aumento de energía superficial con la mojabilidad de la superficie.
- 2. Existe una correlación entre la energía libre superficial y los resultados de resistencia a cortadura, donde las uniones más resistentes se observan en el láser coincidiendo con los valores más altos de energía libre superficial. Algo similar se observa con la micro rugosidad de la superficie donde el láser presenta la mayor de todas. Para los otros tratamientos, en cambio, esta correlación no está tan clara ya que se obtuvieron resultados de resistencia a cortadura estadísticamente parecidos.
- 3. El tratamiento con láser sobre resina benzoxazina presenta una mejora en la resistencia a cortadura comparado con tratamientos convencionales como peel-ply o peel-ply con matizado abriendo una nueva vía de estudio si además se tienen en cuenta que es una tecnología totalmente automatizable mejorando la reproducibilidad y cadencia de los tratamientos.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el apoyo del programa FEDER-INTERCONNECTA, auspiciado por la Unión Europea, el Centro para el Desarrollo Tecnológico Industrial (CDTI), el ministerio de Economía y Competitividad del Gobierno de España y la agencia IDEA de la Junta de Andalucía.

REFERENCIAS

- 1. A. BALDAN (2004). Adhesively-bonded joints and repairs in metallic alloys, polymers and composite materials: Adhesives, adhesion theories and surface pretreatment. *Journal of Materials Science 39, 1-49*
- 2. A. BALDAN (2012). Adhesion phenomena in bonded joints. *International Journal of Adhesion & Adhesives 38, 95-116*
- MATYKINA E., GARCÍA I., DE DAMBORENEA J.J. Y ARENAS M.A. (2011). Comparative determination of TiO₂ surface free energies for adhesive bonding application. *International journal of Adhesion & Adhesives 31 (2011)* 832-839
- 4. W.A. ZISMAN (1964). Relation of the equilibrium contact angle to liquid and solid constitution. Advances in Chemistry; *American Chemical Society*.
- 5. VAN OSS, C.J. (1994). Interfacial forces in aqueous media. Marcel Dekker



Thermoplastic blend with low melting point to replace peek in aeronautic composites

<u>A. Lagraña¹</u>, T.García², M.E. Rodriguez²

- 1. Project Leader, ASCAMM Technology Centre, Spain.
- 2. Principal Researcher, Composite Unit, ASCAMM Technology Centre, Spain.
- 3. Unit Manager, Composite Unit, ASCAMM Technology Centre, Spain

a.lagrana@ascamm.es

RESUMEN

Aiming to provide alternative thermoplastic matrixes with similar properties than PEEK and lower processing temperatures, blends of different advanced thermoplastics have been studied.

Selected polymers were PPS, PES, PAI, PEI and PEKK. In order to compatibilize and improve the performance of the blends different additives have been used, including: coupling agents, nano-additives, impact modifiers and processing aids. The blending process was carried out in the molten state, using a co-rotating twin screw extruder, to avoid drawbacks associated to solvent solution blending.

Three different combinations were obtained as possible replacement for PEEK in carbon fibre composites, perfect match to PEEK properties have not been achieved, but the selected blends will undergo further processing to obtain carbon fibre reinforced specimens for characterization and further development

KEWORDS: PEEK, Thermoplastic resins, reinforcement, material properties, blend.

1. INTRODUCTION

Materials used in transportation industry are experiencing a rapid evolution towards more energy efficient materials to reduce fuel consumption, processing and materials costs, and most recently towards the reduction of their environmental impacts [1; 2]. Metal replacement with thermoset composites is well known in the aerospace industry; however the use of these materials carries some drawbacks: brittleness, need of refrigeration prior to forming, short storage life, and they cannot be recycled. In this sense thermoplastic composites can be an alternative. as they present many advantages compared to thermosets such as toughness, environmental resistance, or long term storage. Due to its outstanding mechanical properties, chemical resistance, flame resistance and high operating temperature, poly ether ether ketone (PEEK)-carbon fibre composites are being introduced in the aircraft industry as the most suitable thermoplastic composite for structural applications, due to the thermal environment and mechanical solicitations of parts [1; 3; 4]. However the high melting point of PEEK (343°C) makes it necessary to use very high processing temperatures (350-400°C), what difficulties their processing and increases the manufacturing costs.



Reduction of energy consumption to manufacture thermoplastic composites will increase the interest of aerospace sector on their use as replacement of thermoset ones. In order to develop a material with lower processing temperature than PEEK different thermoplastics were selected for blending: PPS, PES, PEI, PAI and low melting temperature PEKK. Their properties are summarized in Table 1.

MAT	ERIAL	PEEK	PPS	PES	PAI	PEI	PEKK
Tg	°C	143	97	223	280	222	160
Tm	°C	343	280	-	-	-	306
YM	GPa	3.9	3.7	2.8	4.9	3.1	3.3
TS	MPa	110	70	95	190	110	90
EB	%	25	3	26	15	10	110
FM	GPa	4.3	3.1	2.6	5.0	2.9	3.1
FS	MPa	175	130	140	240	160	135
Тр	°C	350 400	290 330	330 370	310 370	330 390	310 360

Table 1. Base material properties

Different additives were used in the process of developing the blends, such as coupling agents with glycicyl methacrylate and maleic anhydride (SAGM and SAMA); reactive impact modifiers with maleic anhydride and glycicyl methacrylate (IM-MA and IM-GMA); halloysite nanoclays (NC), carbon nanotubes (CNT), and a fluoroelastomer (FE) as processing aid. Compounding is performed in a 18 mm diameter co-rotating twin screw extruder with a length to diameter ratio of 40, and a lateral feeding system. Specimens were tested according ISO standards: ISO 527-1/-2 and ISO 178 for tensile and flexural properties, ISO 1133 for MFI; and ISO 11357 for glass transition temperature (Tg) and melt temperature (Tm) by DSC. Chemical resistance to MEK was performed according to ISO 175; immersing the specimens in a MEK bath at 23°C for 168 h.

Combinations of PPS:PES, PPS:PAI, PPS:PEI, PPS:PEKK; PES:PAI, PES:PEI, PEI:PAI, and PEKK:PEI were studied with different additives. Most of the combinations resulted in incompatible blends, or blends with poor mechanical or chemical properties, hence they will not be discussed here. Only three combinations resulted suitable for further studying: PPS:PAI, PEI:PAI and PEKK:PEI.

2. RESULTS

2.1 Blends of PPS and PAI

Both materials form incompatible blends, as clear differentiated domains are observed, as it is shown in Figure 1, and the resulting mechanical properties are low, presenting brittle behaviour. However addition of a coupling agent, SAGM, improves the dispersion of PAI in the PPS matrix, as shown in Figure 2, and increases the material's elastic and flexural modulus, as well it was found that a combination of low particle size



PAI, the use of compatibilizers, and higher extrusion and injection temperatures lead to increased mechanical properties.



Figure 1. Images of PPS: PAI blend



Figure 2. PPS: PAI: SAGM Blend

The material properties comparative of the two blends is shown in Table 2 as well as the comparative with the reference material which is unfilled PEEK, which is shown in Figure 3.



Although PPS: PAI: SAGM has low tensile strength and elongation at break it has been considered a possible alternative due to the low melting temperature of PPS.

PRO	PROPERTY		PPS:PAI :SAGM		
YM	% YM,PEEK	87	98		
TS	% TS,PEEK	50	63		
EB	% EB,PEEK	10	10.8		
FM	% FM,PEEK	78	85		
FS	% FS,PEEK	57	82		
Tg	°C	114-*	114-*		
Tm	°C	280	280		
Тр	°C	330	345		
MEK Resistance					
ΔTS	%	-0.4	7		
ΔΕΒ	%	-4	20		

Table 2.	PPS:	PAI	blends
----------	------	-----	--------

*Not measurable due to coincidence with Tm of PPS (280°C)



2.2. PEI and PAI blends

PAI and PEI form incompatible blends, as seen in Figure 3, however their mechanical properties are close to those of PEEK, and the chemical resistance against MEK is medium, as shown in Table 3 and Figure 4. So it has been selected for further study.

PROPERTY	UNITS.	PEI:PAI	
YM	% YM,PEEK	86	
TS	% TS,PEEK	98	
EB	% EB,PEEK	22	
FM	% _{FM,PEEK}	72	
FS	% _{FS,PEEK}	95	
Tg	°C	217-287	
Тр	°C	365	
Property	Uds.	MEK Resistance	
ΔΤS	%	-22.9	

 Table 3. PEI: PAI blend properties



Figure 3. Image of PEI: PAI blend



Figure 4. PEI:PAI blend properties

2.3. PEKK and PEI blends

A PEKK with low melting temperature, Tm=306°C, and excellent physicochemical properties was found. However, high processing temperatures are still required to shape this material. One strategy to reduce the processing temperature is to blend it with a



material requiring lower energy to be processed PEI is known to be miscible with PEEK [5; 6; 7; 8], with a slight reduction on melting temperature, same behavior was expected in the case of PEKK.

Tested blends with PEI are miscible, presenting one Tg. At high PEI content the blend is amorphous and not MEK resistant; however, at low content of PEI the blend retains some crystalinity, with a small reduction in the Tm of PEKK. This blend is an interesting blend to continue developing. Figure 5 and 6 as well as Table 4 show results.



Figure 5. Image of PEKK: PEI blend



Figure 6. PEKK:PEI blends properties

PROPERTY		PEKK	PEKK: PEI High	PEKK: PEI Low	
YM	% _{YM,PEEK}	84	83	78	
TS	% _{TS,PEEK}	82	91	85	
EB	% _{EB,EEK}	448	88	340	
FM	$\%_{\rm FM, EEK}$	70	70	71	
FS	% _{FS,EEK}	77	84	81	
Tg	°C	160	182	169	
Tm	°C	306	-	296	
Тр	°C	335	340	335	
PROPERTY		N	IEK Resista	nce	
ΔTS	%	-0.11	0.00	-1.3	
ΔΕΒ	%	-11.11	68	9.4	

Table 4. PEKK: PEI blends properties



3. CONCLUSIONS

Three different combinations have been obtained as possible alternatives for PEEK replacement: PPS: PAI: SAGM, PEI: PAI, and PEKK: PEI. Perfect match to PEEK properties have not been achieved, but the work performed, which will continue with reinforced coupon tests, opens the door to new developments and applications in composites.

ACKNOWLEDGEMENTS

The research leading to these results has received funding from the European Union's Seventh Framework Programme (FP7/2007-2013) under grant agreement n° SP-JTI-CS-2010-04-278144.

REFERENCIAS

- 1. LAMÈTHE, J-F., BEAUCHÊNE, P. AND LÉGER, L (2005). Polymer dynamics applied to PEEK matrix composite welding. *Aerospace Sci. Technol 9, pp. 233–240.*
- 2. FORD, T. (1997). Aerospace composites. Aircraft engineering and aerospace technology 69, 4, pp. 334-342.
- 3. Z. MAEKAWA, H. HAMADA, K. LEE AND T. KITAGAWA (1994). Reliability evaluation of mechanical properties of AS4/PEEK composites. *Compos. 25, 1, pp. 37-45*.
- 4. F. MATA, V.N. GAITONDE, S.R. KARNIK, J. P. DAVIM. (2009) Influence of cutting conditions on machinability aspects of PEEK, PEEK CF 30 and PEEK GF 30 composites using PCD tools. *J. Mat Proc Technol. 209, pp. 1980-1987*.
- 5. C. T. TSENG, E. M. WOO (1998) Polymer-polymer miscibility in blends of a new poly (aryl ether ketone) with poly (ether imide). *Macromol. Rapid Commun. 19, pp. 215-218.*
- 6. JENKIS, J. M (2001). Crystallization in miscible blends of PEEK and PEI. *Polymer* 42, pp. 1981-1986.
- Y. S. CHUN, H. S. LEE, H. C. JUNG, W. N. KIM (1991). Thermal Properties of Melt-Blended Poly(ether ether ketone) and Poly(ether imide). J. Appl. Polym. Science. 72, pp 733–739.
- 8. P. RAMANI, S. ALAM (2010). Optimization of PEEK/PEI Blend Using Model-free Kinetics Analysis. *Thermochimica Acta*. 551, pp. 179-188.



Propiedades de un estratificado de resina modacrílica/FV en función del refuerzo y del postcurado

<u>A.Valea¹</u>; F.J. Juanes¹; M.L. González, M.L¹, A.Eceiza²; M.A.Corcuera²

- ¹Dpto de Ingeniería Química y del Medio Ambiente de la Universidad del País Vasco. Escuela Ingeniería Técnica Industrial (P° Rafael Moreno Pitxitxi, 3, 48013-BILBAO)
- ²Dpto de Ingeniería Química y del Medio Ambiente de la Universidad del País Vasco. Escuela Politécnica de Donostia-San Sebastian

RESUMEN

En el trabajo se ha utilizado una resina modar que combina propiedades características de las resinas poliéster modificadas con grupos éster acrílico, reforzada con fibra de vidrio E en concentración variable, para mejorar las propiedades mecánicas y térmicas, empleando diferentes sistemas catalizador/acelerador. Se han evaluado las reactividades para las diferentes formulaciones y se han medido las propiedades físicas, térmicas y mecánicas que permiten caracterizar los sistemas bajo el punto de vista ingenieril. Así mismo se ha estudiado el efecto que puede producir un proceso de postcurado (170 °C / 3 h) sobre las propiedades de las formulaciones estudiadas.

PALABRAS CLAVE: Termoendurecibles; resinas modacrílicas; resinas poliésteracrílicas; resinas modacrílicas reforzadas, PRFV

1. INTRODUCCIÓN

Durante los últimos 20 años la tecnología y conocimiento, con respecto a la fabricación y aplicaciones de las resinas termoendurecibles, se han desarrollado en amplitud y profundidad (1-3), especialmente en resinas de poliéster insaturado, vinilésteres y resinas de ester-uretano (3-5). Los poliésteres insaturados ofrecen unas excelentes características de procesado, con una extensa variedad de sistemas de curado. Las resinas ester-epoxídicas presentan buenas características térmicas , unidas a una probada resistencia a los agresivos químicos, poseyendo buenas propiedades de humectabilidad para la fibra de vidrio de refuerzo. En cuanto a las tecnologías de transformación, estas resinas pueden utilizarse en la mayoría de los sistemas convencionales de fabricación y transformación (4-6).

En el presente trabajo se ha utilizado una resina modar que combina propiedades características de las resinas poliéster modificada con grupos éster acrílico, reforzada con fibra de vidrio E en concentración variable para mejorar las propiedades mecánicas y las térmicas, empleando diferentes sistemas catalizador/acelerador (5-7). Se han evaluado las reactividades para las diferentes formulaciones y se han medido las propiedades físicas, térmicas y mecánicas que permiten caracterizar los sistemas bajo el



punto de vista ingenieril (8). Así mismo se ha estudiado el efecto que puede producir el proceso de postcurado sobre las propiedades de las formulaciones estudiadas.

2. EXPERIMENTAL

La resina utilizada ha sido una modacrílica (Modar 865 suministradas por Ashland Chemical Hispania, S.A). El catalizador peróxido de metiletilcetona (PMEK) al 1,5 phr y como acelerador se ha utilizado disolución de octoato de Cobalto 0,30 phr. También se ha utilizado peróxido de benzoilo (PBO) al 1%, siguiendo el método S.P.I para la medida normativa de la reactividad de la resina. Se incorpora carga CaCO₃(3µm) OMYACARB y refuerzo fibra de vidrio E (tejido equilibrado 0/90 de 500 g/m²).

Para medir la reactividad se ha utilizado el método S.P.I, utilizando catalizador PBO al 1%; PMEK/Octoato de Cobalto = 1,50/0,30 phr (en molde a 50°C) y finalmente se ha medido la reactividad SPI de la resina Modar 865 con la mayor cantidad de carga de CaCO₃ que se ha podido dispersar (que correspondió a 141,8 phr, en molde a 50°C) utilizando catalizador PMEK/Octoato de Cobalto. Las temperaturas se han medido con una termosonda PT-100 Crison y el tiempo se ha medido con cronómetro Heuer $\pm 0,01$ s. Se han moldeado placas siguiendo el método de contacto a mano para las siguientes formulaciones: 1) Resina modacrílica 826 catalizada con (PMEK / octoato de cobalto) = (1,50/0,30 phr) sin refuerzo; 2) con dos capas FV; 3) 4 capas de FV y 4) 6 capas FV.

El postcurado ha consistido en un ciclo de 170° C/3horas, seguido del acondicionamiento previsto por UNE 53003. Para observar la variación dimensional en volumen y en masa, se han medido y pesado las probetas antes y después del proceso de postcurado, con un calibre Mitutoyo Digit (±0,01 mm) y balanza analítica AND (±0,1mg) respectivamente.

Los ensayos mecánicos realizados han sido: Ensayo de Dureza según UNE 53 130-91 realizado con un durómetro Shore D sobre soporte Bareiss L-61, para mejorar la reproductibilidad. El ensayo de impacto según DIN 53453 ejecutado sobre un péndulo Charpy con martillo de 7,5 J. El ensayo de flexión se ha llevado a cabo en una máquina universal de ensayos Ibertest mod. Elib W50 siguiendo norma ASTM 790. Los ensayos de tracción también sobre máquina universal de ensayos Ibertest mod Elib W50 según norma UNE 53023 con extensómetro AND-25(± 0.01 mm). Se ha medido la temperatura de distorsión térmica (H.D.T) según norma UNE 53075 con un equipo Deflex HDT J.Bot i Riera (± 0.01 mm). El análisis Termomecanicodinámico (DMTA) se ha realizado con un equipo DMTA Polymer Lab. Mark II, provisto de sistema criogénico por N₂ líquido y cabezal de flexión.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1.-Medidas de reactividad

En las figura 1, 2 y 3 se recogen los resultados de la reactividad SPI, utilizando como endurecedor PBO al 1%, PMEK/octoato de cobalto = 1,50/0.30 phr y para la última formulación a la que se ha añadido la carga CaCO₃, respectivamente. Las características más destacables observables es la elevada temperatura del pico exotérmico (159°C) cuando el catalizador es el PBO, lo cual se confirma con el tiempo de curado (630 s).



En las figuras 2 y 3, se ve que los picos exotérmicos aparecen a 48,5°C y 61,2 °C en los sistema curados con PMEK/octoato de Co, con y sin carga de CaCO₃. Esto indicaría que el CaCO₃ finamente dividido, al ser más aislante que la resina, disipa menos el calor de reacción. Siendo el PMEK/Octoato de Co un sistema menos reactivo que el PBO.



Figura 1: Reactividad SPI para la resina modacrílica 826 catalizada con 1% PBO



Figura 2: Reactividad SPI (modificada) para la resina modar 826 catalizada con PMEK / octoato de cobalto = 1,50 /0,30 phr



Figura 3: Reactividad SPI para resina modar 826 con la máxima cantidad de CaCO₃ (141,18%w) y catalizada con PMEK /Oct.Co = 1,50 /0,30 phr (molde 50°C)

3.2.- Variación dimensional (lineal, volumétrica y de masa)

Los resultados de variación volumétrica y en masa en cada caso son:



Resina Modar 826 (sin refuerzo):- ΔV (medio) = 41,413 mm³; - Δm (medio) = 0,1587 g Resina Modar 826(sin refuerzo+2FV):- ΔV (medio)= 61,32 mm³; - Δm (medio) =0,0477 g Resina Modar 826(sin refuerzo+4FV):- ΔV (medio)= 56,313 mm³; - Δm (medio) =0,0427 g Resina Modar 826 (sin refuerzo+6FV):- ΔV (medio)= 57,95 mm³; - Δm (medio) =0,0431 g Resina Modar c/60.2%(sin ref+2FV):- ΔV (medio) = 57,93 mm³; - Δm (medio) =0,0553 g

Los resultados obtenidos indican diferencias entre las probetas reforzadas y sin reforzar; en las probetas reforzadas con FV la contracción en volumen y la pérdida de masa son aproximadamente constantes. La mayor pérdida de peso se da para la resina sin reforzar.



3.3- Resultados de los ensayos de Dureza Shore D

Figura 4. Dureza Shore para los estratificados con resina modar 826 y con diferentes capas de refuerzo FV.

En la figura 4 se observa que el postcurado provoca mayor dureza superficial con respecto a las mismas formulaciones sin postcurado, como cabía esperar, consecuencia de una eventual terminación de la reticulación y una eventual eliminación de VOC's que pueden actuar como plastificantes en las resinas.

3.4.- Resultados de impacto

Los resultados de los ensayos de impacto Charpy para las formulaciones de las resinas sin postcurar y con las capas de refuerzo FV que se citan son:

Resina + 0 FV : Resistencia impacto Charpy media = 0.032 J/mm^2 ($\sigma = 2.8 \cdot 10^{-4}$) Resina + 2 FV : Resistencia impacto Charpy media = 0.198 J/mm^2 ($\sigma = 5.1 \cdot 10^{-3}$) Resina + 4 FV : Resistencia impacto Charpy media = 0.263 J/mm^2 ($\sigma = 3.2 \cdot 10^{-3}$) Resina + 6 FV : Resistencia impacto Charpy media = 0.306 J/mm^2 ($\sigma = 2.1 \cdot 10^{-4}$)

Los resultados de los ensayos de impacto Charpy para las formulaciones de las resinas postcuradas y con las capas de refuerzo FV que se citan son:

Resina + 0 FV : Resistencia impacto Charpy media = 0.0002 J/mm^2 ($\sigma = 2.8 \cdot 10^{-5}$) Resina + 2 FV : Resistencia impacto Charpy media = 0.2182 J/mm^2 ($\sigma = 9.7 \cdot 10^{-3}$) Resina + 4 FV : Resistencia impacto Charpy media = 0.2818 J/mm^2 ($\sigma = 9.86 \cdot 10^{-3}$) Resina + 6 FV : Resistencia impacto Charpy media = 0.3181 J/mm^2 ($\sigma = 5.8 \cdot 10^{-3}$)



Los valores de resistencia a impacto de la resina resultan ser bajos, mientras que los valores obtenidos para la resina reforzada con FV resultan ser superiores, lo que evidencia la buena adherencia de las fibras a la matriz polimérica. A medida que aumenta el número de capas aumenta considerablemente la resistencia a impacto. El comportamiento es similar en la resina postcurada, aunque resultan ser superiores.

3.5.- Ensayos de tracción

Los resultados obtenidos en ensayos de tracción sobre las formulaciones de los composites reforzados con las capas FV que se citan y sin postcurar, son:

Resina + 0 FV : Resist. tracción media (MPa) = 16.06; E (MPa)=1269.9Resina + 2 FV : Resist. tracción media (MPa) = 83.646; E (MPa) =6175.7Resina + 4 FV : Resist. tracción media (MPa) = 67.695; E(MPa) =8898.5Resina + 6 FV : Resist. tracción media (MPa) = 20.636; E(MPa)=6506.6

Los resultados obtenidos en ensayos de tracción sobre las formulaciones de los composites reforzados con las capas de FV que se citan y postcurados, son:

Resina + 0 FV : Resist. tracción media (MPa)= 8.238; E (MPa)=1156.2Resina + 2 FV : Resist. tracción media (MPa)= 83.814; E (MPa)=8745.7Resina + 4 FV : Resist. tracción media (MPa) = N.M ; E(MPa)=8582Resina + 6 FV : Resist. tracción media (MPa) = 62.876; E(MPa)=6900.2

Se observa que la incorporación de capas de FV primero aumenta la resistencia a tracción, pero por encima de 4 capas disminuye, probablemente debido a fenómenos de deslaminación causados por la exotermia del proceso de curado, junto con defectos inducidos en fabricación. El postcurado, en general disminuye la resistencia a tracción.

3.6.- Resultados de la temperatura de deflexión térmica (H.D.T)

Los resultados de la H.D.T para las formulaciones de resina sin postcurar con las capas de refuerzo de FV que se citan, son:

Resina + 0 FV : HDT media sin postcurado(°C) = 60.1 Resina + 2 FV : HDT media sin postcurado (°C) =182.5 Resina + 4 FV : HDT media sin postcurado (°C) = 228.2 Resina + 6 FV : HDT media sin postcurado (°C) = 231.9

Los resultados de la HDT para los composites de resina después de postcuradas, son:

Resina + 0 FV : HDT media con postcurado (°C) = 101.5 Resina + 2 FV : HDT media con postcurado (°C) = 188.8 Resina + 4 FV : HDT media con postcurado (°C) = 219.6 Resina + 6 FV : HDT media con postcurado (°C) = 243.6

Se ha observado un aumento en la H.D.T al aumentar el número de capas de FV, siendo superior el efecto de las primeras 2 capas de FV al producido por las sucesivas capas.

En la resina postcurada, los valores H.D.T son superiores a las no postcuradas, como cabe esperar en base al aumento en el grado de reticulación durante el postcurado.



4. CONCLUSIONES

De los estudios de reactividad se deduce que los sistema curados con PMEK/octoato de Co son menos reactivos que los curados con PBO y que el $CaCO_3$ disminuye la reactividad.

El postcurado no modifica en gran medida las propiedades, pero al rigidificar la resina la dota de mayor dureza superficial con respecto a las mismas formulaciones sin postcurado, como consecuencia de una eventual terminación de la reticulación.

A medida que aumenta el número de capas de refuerzo aumenta considerablemente la resistencia a impacto. El comportamiento es similar en la resina postcurada, aunque la resistencia resulta ser ligeramente superior. La resistencia en tracción y la temperatura de deflexión térmica H.D.T aumenta cuando se ponen 2 capas de FV, pero a partir de 4 capas de refuerzo parecen disminuir estas propiedades, quizá debido a fenómenos de deslaminación causados por la exotermia del proceso de curado, junto con defectos propios producidos durante la laminación.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Ministerio de Economía y Competitividad la financiación a través del proyecto investigación MAT2013-47031-C2-1-R.

BIBLIOGRAFÍA

- RICHARDSON, B. Y LOKENSG, S (1999). Industria del plástico; Ed. Paraninfo, pp. 2-5.
- 2. STRONG, A.B.(1996). Plastics: Materials and Processing. Ed. Prentice Hall, 13-14.
- 3. GONZALEZ DIEZ, J.L.(1995). Materiales compuestos. Tecnología de los plásticos reforzados" *Fondo Editorial de la Ingeniería naval*, pp.23-27.
- 4. TADMOR, Z. (1979). Principles of Polymer Processing. Wiley-Inter. 22,23.
- 5. VALEA,A. Y GONZALEZ, M.L.(1998);"Monografías Científicas del Curso Postgrado de Ingeniería de Materiales". EUITI Bilbao.
- 6. ROSATO, D.V. (1997). Designing with reinforced composites: Technology, Performance, Economics" *Hanser Publishers*, pp.24-25.
- PARRILLA, F. (1993) Resinas poliéster, plásticos reforzados. Ed. La Ilustración, 31.
- 8. LUCHESI, D. (1973) Ensayos Tecnológicos Ed. Labor, pp.14-16.



Estudio de la degradación de materiales compuestos de matriz polimérica mediante termogravimetría

N. Salmerón, I. Martín, V. García-Martínez, M.R. Gude

Fundación para la Investigación, Desarrollo y Aplicación de Materiales Compuestos (FIDAMC), España

Maria.R.Rodriguez@fidamc.es

RESUMEN

El presente trabajo recoge los resultados de los estudios de degradación elaborados mediante termogravimetría sobre diferentes materiales poliméricos sin reforzar y reforzados con fibra de carbono, exponiendo las ventajas de la incorporación del refuerzo. Asimismo, incluye un análisis cinético de los datos resultantes de los ensayos para la obtención de los valores de energía de activación en cada caso.

PALABRAS CLAVE: termogravimetría, polímeros, cinética de degradación.

1. INTRODUCCIÓN

La incorporación ascendente de los materiales compuestos en el sector aeronáutico ha suscitado la necesidad de conocer en profundidad su comportamiento en servicio bajo diferentes condiciones. Su incorporación en piezas de alta solicitación térmica hace preciso evaluar la respuesta del material frente a elevadas temperaturas. En particular, este trabajo se centra en el estudio de la degradación de materiales compuestos de matriz polimérica mediante análisis termogravimétrico (TGA). Mediante esta técnica se obtiene información detallada acerca de la descomposición de los materiales que permite obtener la cinética de degradación.

Este estudio se centra en la degradación de un polímero termoplástico de alta temperatura y dos resinas termoestables, siendo una fenólica y otra epoxídica. El polímero termoplástico elegido, poli-éter-éter-cetona (PEEK), es un polímero semicristalino muy utilizado en aplicaciones ingenieriles debido a que cuenta con propiedades excepcionales como una alta estabilidad térmica y buena resistencia química. Las resinas epoxi son ampliamente utilizadas en aplicaciones industriales en el sector de los materiales compuestos debido principalmente a sus buenas propiedades mecánicas y resistencia química. Las resinas fenólicas presentan una mejor resistencia térmica que las resinas epoxi y actúan como retardante de llama.



2. PROCESO EXPERIMENTAL

2.1 Materiales

El estudio de la degradación de materiales compuestos de matriz polimérica se ha realizado en tres resinas y sus respectivos materiales compuestos de fibra de carbono, la nomenclatura de las muestras analizadas se presenta en la Tabla 1.

140	i ubiu 1. Muter luies utilizados						
Material	Resina	Material Compuesto					
PEEK	R1	MC1					
Resina fenólica	R2	MC2					
Resina epoxi	R3	MC3					

Tabla 1. Materiales utilizados

2.2 Caracterización

La termogravimetría es un método de caracterización de materiales fundamentado en la medida de la variación en masa de una muestra sometida a un programa de temperatura. El análisis se puede realizar en condiciones isotermas o dinámicas, además de en diferentes atmósferas. Esta técnica es la más apropiada para estudios cinéticos de degradación. Los ensayos se han realizado con la termobalanza Q500 de TA Instruments, constando de ensayos dinámicos a 5, 10, 15, 20, 25 °C/min en atmósferas oxidativa (aire) e inerte (nitrógeno). Excepto en MC1 donde las velocidades utilizadas fueron 1, 2.5, 5, 10 y 15 °C/min. La masa de las muestras es de aproximadamente 5 mg en el caso de las resinas, y de entre 20-30 mg para materiales compuestos.

Los ensayos dinámicos aportan una variación de masa frente a la temperatura, que puede ser relacionada con el porcentaje de conversión α [1]. El análisis cinético de degradación se expresa como función de la conversión, el tiempo y la temperatura, donde el comportamiento con la temperatura sigue una relación tipo Arrhenius:

$$\beta \frac{d\alpha}{dT} = Aexp^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)} f(\alpha) \tag{1}$$

donde β es la velocidad de calentamiento, A es el factor pre-exponencial, R es la constante de los gases ideales, y E_a es la energía de activación.

El estudio de los parámetros cinéticos de degradación térmica se ha realizado mediante modelos isoconversionales integrales, en los que sus valores no están afectados por el modelo de reacción que aplica a cada material. Se han seleccionado diferentes métodos integrales, ya que los métodos diferenciales no se consideran adecuados para el estudio cinético mediante la utilización de TGA [1]:

Método de Ozawa-Flynn-Wall (OFW):
$$\ln(\beta_i) = Const - 1.052(\frac{E_a}{RT_r})$$
 (2)

Método de Starink (S):
$$ln\left(\frac{\beta_i}{T^{1,92}_{\alpha,i}}\right) = Const - 1.0008\left(\frac{E_\alpha}{RT_{\alpha}}\right)$$
 (3)

Método de Coats-Redfern (CR):
$$ln\left[\frac{g(\alpha)}{T^2}\right] = ln\left[\frac{\frac{AR}{\emptyset E}}{1-\frac{2RT}{E}}\right] - \frac{E_a}{RT}$$
 (4)

En todos estos métodos la energía de activación se extrae como la pendiente de la recta



obtenida al representar la componente izquierda de la ecuación frente a 1/T con su correspondiente factor.

Los cálculos de las constantes cinéticas de degradación en las resinas termoestables se han realizado mediante los métodos CR y OFW en atmósfera oxidativa e inerte, mientras que el cálculo de las constantes del polímero termoplástico se realiza utilizando los métodos S y OFW también en ambas atmósferas. La energía de activación de los materiales compuestos asociados a cada tipo de resina se calcula utilizando los mismos métodos pero únicamente en atmósfera oxidativa.

3. RESULTADOS

Los ensayos termogravimétricos permiten conocer el porcentaje de degradación correspondiente a una determinada temperatura (Figura 1). En la industria aeronáutica se considera que el material ha iniciado su degradación cuando alcanza el porcentaje del 1% de pérdida de masa (Tabla 2).



Fig. 1. Termograma comparativo de los 3 materiales estudiados.

Velocidad	T _{1%} (°C)					
calentamiento	R 1	MC 1	R 2	MC 2	R 3	MC 3
5°C/min	506.2	531.9	273.9	294.0	228.1	299.2
10°C/min	537.3	548.0	285.7	313.4	245.5	313.1
15°C/min	539.7	562.9	277.0	318.5	253.0	325.6
20°C/min	551.6	567.5	294.1	327.2	258.4	331.5
25°C/min	553.1	575.9	306.4	334.0	262.6	333.2

Tabla 2. Temperaturas de inicio de degradación en atmósfera oxidativa.

Se observa que la presencia de la fibra en el material compuesto retarda la temperatura de inicio de la degradación en comparación con la resina. A su vez, en los tres materiales, existe un comportamiento creciente en dicha temperatura a medida que la velocidad de calentamiento aumenta; siendo esta diferencia más estrecha para velocidades de calentamiento superiores. Las temperaturas del 1% de degradación del termoplástico son entorno a 200°C superiores a las de las resinas termoestables, debido a la gran estabilidad térmica de la estructura química del PEEK.

3.1 Material 1

La Figura 2 muestra los datos utilizados para los ajustes lineales que permiten obtener la energía de activación mediante el método de Starink para el material R1. Se observan



dos tendencias diferenciadas en las pendientes de las curvas para las conversiones en el rango 0.05-0.35 y 0.4-0.8 que puede justificarse como un cambio en el mecanismo de degradación.

La Figura 3a muestra la similitud en los resultados para R1 en ambas atmósferas, obteniéndose valores muy similares de E_a en cada uno de los métodos, así como en comparación con los de la bibliografía [2]. La presencia de un mecanismo de degradación complejo provoca un cambio en la tendencia constante de la curva.



Fig. 2. Representación gráfica del método de Starink para R1.



Fig. 3. E_a vs. a mediante los método de OFW y S para R1 (a) y MC1 (b).

3.2 Material 2

La Figura 4 muestra la energía de activación del material 2. Según el método de Coats-Redfern (4a) se obtiene una tendencia creciente de la energía de activación frente a la conversión en todo su dominio para este material. Se observa que la energía de activación necesaria para la degradación del material compuesto es superior a la de la resina, siendo la fibra de carbono retardante de la degradación. La figura 4b refleja una tendencia irregular multiproceso en la degradación de R2 en atmósfera oxidativa.

Se ha obtenido una diferencia de más de un orden de magnitud en los valores de energía de activación entre los dos métodos utilizados. Será necesario utilizar otros métodos adicionales para verificar cuál de ellos es el más adecuado para este material.



3.3 Material 3

La Figura 5 representa las curvas de las diferentes conversiones mediante el método de Coats-Redfern. Se observa una tendencia muy similar en todas las pendientes. El método de Coats-Redfern es adecuado en procesos simples para la obtención de los parámetros cinéticos [3].

Al igual que en el material 2, la energía de activación muestra una tendencia ligeramente creciente en todo su dominio (Figura 6a). Se observa que la energía de activación necesaria para la degradación del material compuesto es superior a la de la resina por lo que ésta se degrada a una temperatura inferior, actuando la fibra de carbono como retardante de la degradación.

Igual que se ha observado en el material 2, existe una diferencia pronunciada entre los dos métodos utilizados, por lo que también en este caso se realizarán estudios adicionales con otros métodos. Es importante destacar que los valores de energía de activación obtenidos con el método OFW son del mismo orden de magnitud que los valores publicados por Chatterjee y Islam [4].



Fig. 4. E_a vs. a del material 2 mediante el método CR (a) y R2 mediante OFW (b).



Fig. 5. Representación gráfica del método CR para el MC3.





Fig. 6. E_a vs. α del material 3 mediante el método CR (a) y R3 mediante OFW (b).

4. CONCLUSIONES

El desarrollo de la termogravimetría ha permitido determinar los umbrales para la degradación de los materiales así como ejecutar una comparativa entre los mismos. En lo relativo a la cinética del proceso de degradación, es importante remarcar que al efectuar la integración de la fórmula general de la ecuación cinética, aparece una integral sin solución analítica, resuelta por diferentes autores mediante diversas aproximaciones. Tales aproximaciones han dado lugar a las características que definen cada uno de los métodos cinéticos. Por tanto, cada uno de ellos introduce su propio porcentaje de error que debe ser tenido en consideración [5].

El empleo de los métodos incluidos en este estudio lleva asociada, inherentemente, la hipótesis de energía de activación constante con la variación de la conversión. Los análisis desarrollados nos permiten constatar los casos en los que la hipótesis no se cumple exponiendo la necesidad de una nueva vía de estudio e imponiendo como necesidad el empleo de modelos de ajuste no lineales para la obtención de la ecuación cinética general tal y como se indica en [1].

Por último, se ha comprobado que la fibra de carbono tiene un efecto retardante en la degradación, que es más acusado en los materiales compuestos con matriz polimérica de menor temperatura de inicio de degradación (en este caso, las dos resinas termoestables analizadas).

REFERENCIAS

- 1. VYAZOVKIN S., BURNHAMB A.K., CRIADO J.M., PEREZ-MAQUEDA L.A. et al. (2011). ICTAC Kinetics Commitee recommndations for performing kinetic computations on thermal analysis data. *Thermochim. Acta*, 520, pp. 1-19.
- KENNY J.M., TORRE L. Y NICOLAIS L. (1993). Short- and long term degradation of polymer-based composites. *Thermochim. Acta*, 227, pp. 97-106.
- 3. EBRAHIMI-KAHRISZSANGI R. Y ABBASI M.H. (2008). Evaluation of reliability of Coats-Redfern method for kinetic analysis of non-isothermal TGA. *Trans. Nonferreous Met. Soc. China*, 18, pp. 217-221.
- 4. CHATTERJEE A. Y ISLAM M. (2008). Fabrication and characterization of TiO₂epoxy nanocomposite. *Mater. Sci. Eng. A*, 487, pp. 574-585.
- PEREZ-MAQUEDA L.A., SANCHEZ-JIMENEZ P.E., CRIADO J.M. (2005). Evaluation of the integral methods for the kinetic study of thermally simulated processes in polymer science. *Polymer*, 46, pp. 2950–2954.



Desarrollo de nuevos materiales para la unión de ligamentos al hueso.

J.M. Ferri, N. Montanes, M.D. Samper, D. García-Sanoguera, O. Fenollar

Instituto de Tecnología de Materiales (ITM), Universitat Politécnica de València (UPV), Alcoy, España.

joferaz@upvnet.upv.es

RESUMEN

Los sistemas de unión tipo tornillo, pasadores o anclas de sutura, para la reconstrucción o reparación de tendones, ligamentos y huesos ha ido progresando con el paso del tiempo, pasando de usar materiales biocompatibles y bioestables a usar materiales biocompatibles y bioresorbibles por el hueso. Este cambio minimiza posibles rechazos de éstos en el medio fisiológico de forma indefinida. Los polímeros biodegradables son una elección excelente por su fácil procesabilidad y degradabilidad en el medio fisiológico. La idea es que el polímero que se degrada sea absorbido y sustituido por tejido blando y éste a su vez sustituido por tejido conectivo especializado nuevo. El ácido poliláctico (PLA) es un polímero extensamente estudiado para este tipo de aplicación. Su óptima resistencia mecánica comparada con otros polímeros y su existencia en el cuerpo, en forma de ácido láctico, hacen de éste un material biomimético difícilmente sustituible por otros materiales poliméricos. Además los materiales deben ser osteoconductores. Para ello, se usan ortofosfatos en fase dispersa que son cristales bioactivos con estructuras muy similares al hueso. Existen muchos tipos de ortofosfatos; los hay más o menos estables en el medio fisiológico, más o menos parecidos química y estructuralmente y más o menos parecidos composicionalmente al hueso. En este trabajo se han fabricado materiales compuestos matriz polimérica (PLA) con refuerzo de micropartículas β -TCP y se han optimizado las propiedades mecánicas y térmicas de éstos para su uso en la fabricación de sistemas de unión tipo tornillos de interferencia. Las mejores propiedades mecánicas se consiguen con el composite PLA/30β-TCP consiguiendo aumentar considerablemente su módulo de Young y disminuir la probabilidad de fallo del mismo en el momento de su fijación ligamento-hueso.

PALABRAS CLAVE: Ácido poliláctico, osteoconductor β -TCP, materiales bioresorbibles, tornillos de interferencia.

1. INTRODUCCIÓN

Fijaciones tipo tornillo de interferencia, anclas de sutura o pasadores que sean biocompatibles (inertes para el cuerpo humano) y mecánicamente resistentes, han sido desarrollados en los últimos años con materiales muy variados. Entre ellos, los



materiales metálicos, cerámicos, poliméricos y compuestos de éstos[1], han aportado avances muy interesantes dentro de esta rama de la investigación.

Los materiales metálicos más investigados y aplicados han sido los base Ti[2-4], siendo su aleación Ti6Al4V [5, 6] una de las más utilizadas comercialmente. Aleaciones de CoCr [7], CoCrMo [5] y Acero Inoxidable [8] también son utilizadas para dicho fin. Estas aleaciones se deben tratar superficialmente para mejorar su osteointegración [9-11]. Las fijaciones metálicas, por lo general, tienen una densidad y coste elevados. Aunque para dicha aplicación no sea muy importante el factor coste, sí lo es la permanencia de éste a largo plazo en el cuerpo, ya que cabe la posibilidad de reacción con el cuerpo o la disolución parcial de éstas en el cuerpo, lo que provoca una muy probable metalosis.

Las cerámicas tipo HA constituyen excelentes candidatos para utilizar, siendo biocristales que están presentes en la composición, junto a la colágena, de los huesos del cuerpo humano y por ello se consideran materiales biomiméticos [12] que no presentan síntomas de rechazo en contacto con el tejido conectivo a pH del medio fisiológico. Fijaciones realizadas únicamente de material cerámico presentan problemas de alta fragilidad. Por eso se han realizado fijaciones o prótesis metálicas superficialmente cubiertas mediante nanopartículas de HA [13], o mediante microcristales bioactivos [14] ó algún tipo de ortofosfato, obteniendo buenos resultados aunque con costes muy elevados.

El sector médico precisa actualmente de materiales con propiedades mecánicas óptimas para las exigencias de la aplicación, con menores densidades y costes. Las fijaciones y tornillos, además, deben ser biodegradables en el medio fisiológico y por tanto ser absorbidas, a la vez que inducir el crecimiento de tejido óseo en la interfase hueso-fijación. Esto evita segundas intervenciones quirúrgicas para retirar, una vez regenerado el hueso, las fijaciones o tornillos incorporados. Esta demanda puede ser cubierta por materiales poliméricos biodegradables [15] de origen natural, relativamente económicos y con resistencias específicas elevadas. Su fácil y rápida procesabilidad hacen muy atractiva su utilización en la fabricación de este tipo de fijaciones. Algunos polímeros biodegradables pueden ser el ácido poliglicólico (PGA), polibutileno succinato (PBS), poliesteramidas (PEA), policaprolactona (PCL) así como el ácido poliláctico (PLA) y copolímeros de éstos.

Los materiales osteoconductores [16] por excelencia para añadir a estos polímeros, son los ortofosfatos tipo OXA, HA, PHA, BCP (β -TCP-HA), β -TCP, OCP, DCPD, DCPD, TetCP, α -TCP, o mezclas de éstas, por su semejanza composicional al hueso humano. Dichas partículas suministran cálcio y fosfato de forma controlada, mineralizando la zona de la interfase hueso-fijación y formando tejido conectivo resultando en una buena osteointegración [17]. Los composites de PLA con β -TCP tienen buena respuesta a la proliferación de células madre mesenquimatosas (MSCs) en experimentos "in vivo". Además se demuestran que utilizando las partículas β -TCP, se consigue una mayor diferenciación de células madre adiposas (ASCs).

Por tanto en éste trabajo de investigación se ha seleccionado como materiales, para la fabricación de tornillos de interferencia con aplicación en reparación de huesos y



ligamentos, el polímero biodegradable PLA y como partículas osteoconductoras, ortofosfato tipo β -TCP.

2. EXPERIMENTAL

Las propiedades mecánicas medidas para el diseño y fabricación de tornillos de interferencia, se muestran en la Tabla 1. En ésta se muestra las propiedades de resistencia máxima a tracción y flexión así como sus respectivos módulos de Young, el alargamiento a la rotura, la energía de absorción de impacto (Charpy) y la dureza Shore D de cada uno de los composites fabricados, así como del PLA virgen.

	Muestras				
Propiedades	PLA	РLА/10β-ТСР	PLA/20β-TCP	PLA/30B-TCP	PLA/40β-TCP
Resistencia a tracción (MPa)	64.0 ± 0.9	62.1 ± 0.2	56.4 ± 0.5	54.1 ±0.4	50.5 ± 0.2
Módulo de Young (MPa)	1260 ± 80	1575 ± 75	1610 ± 50	1715 ± 40	2510 ± 91
Resistencia a flexión (MPa)	110.1 ± 1	88.4 ± 0.8	99.2 ± 0.9	103.1 ± 0.5	105.0 ± 0.7
Módulo de flexión (MPa)	3240 ± 40	3720 ± 50	4050 ± 30	4960 ± 20	5020 ± 40
Alargamiento a la rotura (%)	8.2 ± 0.5	7.1 ± 0.4	6.1 ± 0.3	5.3 ± 0.3	3.4 ± 0.5
E. impacto Charpy (J/m ²)	1.85 ± 0.2	1.68 ± 0.3	1.4 ± 0.2	1.25 ± 0.1	1.1 ± 0.2
Dureza (Shore D)	70.8 ± 1.0	73.8 ± 1.0	75.0 ± 1.0	77.2 ± 1.0	79.4 ± 0.5

Tabla 1. Características mecánicas de los composites de PLA/β-TCP con diferentes % de partículas osteoconductoras.

Con el aumento de la carga de β -TCP disminuye la resistencia a la tracción. Esto se debe a una baja interacción del polímero con las partículas y a una posible aglomeración de éstas. Sin embargo, se observa un aumento considerable del módulo de Young, obteniendo un 25, 28, 35 y 99% más para los porcentajes de 10, 20, 30 y 40 % β -TCP, respectivamente. El aumento del módulo de Young minimiza la deformación de los tornillos de interferencia cuando éstos son sometidos a un par torsor en el momento de su inserción. La absorción de energía por unidad de área obtenida mediante impacto Charpy disminuye al ir incrementando la carga de osteoconductor β -TCP, siendo de un 41% menor para el caso de PLA/40β-TCP. La resistencia máxima a flexión es inferior en todos los casos comparándolo al PLA puro. Sin embargo sí se observa un aumento en el módulo a flexión, siendo de un 15, 25, 53 y 55% más para los porcentajes de 10, 20, 30 y 40 % β -TCP, respectivamente. La dureza de los composites sigue una tendencia lógica, siendo tanto más duros según va aumentando la carga osteoconductora. Las propiedades térmicas del PLA y los composites de PLA/β-TCP con diferentes % de β -TCP han sido analizadas mediante DSC. En la Tabla 2 se muestran los valores de temperatura de fusión, de degradación, transición vítrea y los picos de cristalización fría. Como se observa, la temperatura de fusión de los diferentes composites es entorno a un 3% superior a la del PLA, mientras que la temperatura de degradación disminuye sobre un 6% con respecto a éste. El descenso de la temperatura de degradación en los composites reforzados con β -TCP es consecuencia de la menor cristalización del polímero y posiblemente de un aumento de la cantidad de humedad, ya que tanto el PLA como las partículas β -TCP son hidrofilicas. Esta humedad provoca reacciones de termo-hidrólisis [18] cuyo producto, el ácido láctico, actúa como catalizador con un consecuente aumento de la degradación o menor estabilidad térmica



[19, 20].

Tabla 2. Resumen de los valores de temperatura de fusión, degradación, transición vítrea y temperatura de cristalización fría obtenidos mediante DSC del PLA y las merclas PLA/ 8-TCP

mezcias i LA/ p-i Ci.						
Muestras	Temperatura de fusión	Temperatura de degradación	Transición vítrea	Pico de cristalización		
	(°C)	(°C)	(°C)	(°C)		
PLA	167.6	327.28	64.57	102.03		
ΡLΑ/10β-TCP	172.12	305.25	63.91	113.49		
ΡLΑ/20β-TCP	172.27	306.30	62.26	115.71		
PLA/30β-TCP	167.54	306.61	62.97	115.20		
ΡLΑ/40β-TCP	172.54	302.98	64.41	116.20		



Fig. 1. Micrografía FESEM a 500x de la superficie obtenida por criofractura de la mezcla de PLA con 30% β-TCP.

En la Figura 1 se observa el composite PLA con un 30% β -TCP que muestra una buena distribución de las partículas de β -TCP en el seno de la matriz polimérica de PLA. Éstas mezclas carecen de porosidad. Para observar mejor la distribución de las partículas se le ha realizado un ataque selectivo 6M con HCl durante 3 horas apreciando, después de eliminar el β -TCP, una buena distribución de éstas.





Fig. 2. Micrografía FESEM a 500x de la superficie obtenida por criofractura de la mezcla PLA con 30% β-TCP a la que se le ha realizado ataque selectivo con HCl.

3. CONCLUSIONES

La mezcla PLA con un 30 wt.% β -TCP muestra un aumento del Módulo de Young y el módulo de flexión del 35 y 53%, respectivamente. Un aumento mayor a éste wt.% β - TCP, resulta en una pérdida de resiliencia importante. Al añadir una carga osteoconductora al PLA, disminuye la temperatura de degradación, tanto más, conforme se aumenta la carga de osteoconductor. Esto se debe a que las partículas β -TCP son hidrofílicas y en consecuencia, también la degradación del composite es mayor comparándose a la del polímero sin carga. El composite de PLA con un 30 wt.% β -TCP presenta, en cuanto a características mecánicas, una mejora necesaria para evitar la rotura de los tornillos de interferencia fabricados a partir de éste material.

REFERENCIAS

- 1. WITTE, F., ET AL. (2007). Biodegradable magnesium-hydroxyapatite metal matrix composites. *Biomaterials*. 28, pp. 2163-2174.
- 2. LI, Y.H., ET AL. (2014). New Developments of Ti-Based Alloys for Biomedical Applications. *Materials.*, 7, pp. 1709-1800.
- 3. ZHU, K.P. ZHU, J.W. QU, H.L. (2012). Development and Application of Biomedical Ti Alloys Abroad. *Rare Metal Materials and Engineering.*, 41. pp. 2058-2063.



- 4. GEETHA, M., ET AL. (2009). Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants A review. *Progress in Materials Science.*, 54, pp. 397-425.
- 5. WEBSTER, T.J. EJIOFOR, J.U. (2004). Increased osteoblast adhesion on nanophase metals: Ti, Ti6Al4V, and CoCrMo. *Biomaterials*. 25, pp 4731-4739.
- 6. LI, J.P., ET AL. (2005). A novel porous Ti6Al4V: Characterization and cell attachment. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*. 73. pp. 223-233.
- FRIEDMAN, R.J., ET AL. (1995). Histological and mechanical comparison of hydroxyapatite-coated cobalt-chrome and titanium implants in the rabbit femur. *Journal of Applied Biomaterials*. 6. pp 231-235.
- BORDJI, K., ET AL. (1996). Evaluation of the effect of three surface treatments on the biocompatibility of 316L stainless steel using human differentiated cells. *Biomaterials*. 17 pp. 491-500.
- CHOY, M.T., ET AL. (2014). In vitro and in vivo performance of bioactive Ti6Al4V/TiC/HA implants fabricated by a rapid microwave sintering technique. *Materials Science & Engineering C-Materials for Biological Applications*. 42 pp. 746-756.
- METIKOS-HUKOVIC, M., ET AL. (2003). An in vitro study of Ti and Ti-alloys coated with sol-gel derived hydroxyapatite coatings. *Surface & Coatings Technology*, 165 pp. 40-50.
- 11. WANG, J., J. DE BOER, K. DE GROOT. (2004). Preparation and characterization of electrodeposited calcium phosphate/chitosan coating on Ti6Al4V plates. *Journal of Dental Research*. 83 pp. 296-301.
- 12. MELERO H, F.J., GUILEMANY J.M. (2011). Recubrimientos bioactivos: Hidroxiapatita y titania. *Biomecánica*. 19 pp. 35-48.
- 13. STOCH, A., ET AL. (2005). Sol-gel derived hydroxyapatite coatings on titanium and its alloy Ti6Al4V. *Journal of Molecular Structure*. 744 pp. 633-640.
- 14. SCHROOTEN, J. HELSEN, J.A. (2000). Adhesion of bioactive glass coating to Ti6Al4V oral implant. *Biomaterials*. 21 pp. 1461-1469.
- HUTMACHER, D.W., GOH, J.C.H. TEOH, S.H. (2001). An introduction to biodegradable materials for tissue engineering applications. *Annals Academy of Medicine Singapore*. 30 pp. 183-191.
- STUTZLE, H., ET AL. (1998). Bone substitutes and bone formation. *Orthopade*. 27 pp. 118-125.
- 17. VILA, O.F., ET AL. (2013). Calcium phosphate glass improves angiogenesis capacity of poly(lactic acid) scaffolds and stimulates differentiation of adipose tissue-derived mesenchymal stromal cells to the endothelial lineage. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*. 101 pp. 932-941.
- NAVARRO, M., ET AL. (2008). Surface characterization and cell response of a PLA/CaP glass biodegradable composite material. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*. 85 pp. 477-486.
- 19. AGRAWAL, C.M. ATHANASIOU, K.A. (1997). Technique to control pH in vicinity of biodegrading PLA-PGA implants. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*. 38 pp. 105-114.
- YANOSO-SCHOLL, L., ET AL. Evaluation of dense polylactic acid/beta-tricalcium phosphate scaffolds for bone tissue engineering. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*. 95 pp. 717-726.



Estudio del comportamiento mecánico, térmico y morfológico de blends biodegradables de PHB/PCL

<u>D. Garcia-Garcia</u>, A. Carbonell-Verdu, V. Fombuena, N. Montanes, D. García-Sanoguera.

Instituto de Tecnología de Materiales (ITM), Universitat Politècnica de València (UPV), Alcoy, España.

RESUMEN

El presente trabajo se centra en el desarrollo de blends binarios de Polihidroxibutirato (PHB) y Policaprolactona (PCL) cubriendo todo el rango de composiciones. La miscibilidad, las propiedades mecánicas y térmicas así como la morfología de los blends han sido evaluadas en función de las diferentes composiciones. Los blends binarios de PHB/PCL fueron mezclados en una extrusora de doble husillo y posteriormente se obtuvieron las probetas normalizadas mediante moldeo por inyección. La composición de los blends de PHB/PCL cubrió todo el rango entre los polímeros puros en incrementos de 25 % en peso. Los resultados mostraron que la PCL actúa como un plastificante polimérico mejorando la flexibilidad y la ductilidad de los blends a medida que aumenta su cantidad en la mezcla, mejorando la absorción de impacto y el alargamiento a la rotura. La resistencia a tracción y el módulo elástico a tracción disminuyeron con el aumento del contenido de PCL, sin embargo la resistencia a flexión y el módulo a flexión aumentó ligeramente con la incorporación de un 25 % en peso de PCL con respecto al PHB puro, disminuyendo significativamente a mayores cantidades de PCL en los blends. El análisis de la fractura mediante FESEM, así como el análisis de las propiedades térmicas (DSC y TGA) evidenciaron la inmiscibilidad entre ambos polímeros biodegradables.

PALABRAS CLAVE: Polihidroxibutirato (PHB), Policaprolactona (PCL), blends, biodegradable, miscibilidad.

1. INTRODUCCIÓN

En los últimos años, ha habido un incremento considerable en la producción y el consumo de materiales plásticos en nuestra sociedad, sobre todo en el sector del envase. Esto ha provocado un aumento del volumen de residuos plásticos generado en el mundo. Una gran parte de dichos residuos son incinerados o depositados en vertederos por razones técnicas o económicas, generando graves problemas medioambientales tales como la contaminación del suelo y del agua o las emisiones de gases tóxicos producidas durante la incineración. Esto ha derivado en un aumento del interés en el estudio, desarrollo y utilización de polímeros biodegradables debido a su bajo impacto medioambiental [1, 2].



El Polihidroxibutirato (PHB) es uno de los biopolímeros más estudiados gracias a su biodegradabilidad y biocompatibilidad [3]. El PHB es un poliéster alifático sintetizado mediante fermentación bacteriana controlada [4], éste presenta un alto grado de cristalinidad y una temperatura de fusión cercana a los 170 °C [2]. Sin embargo su elevado coste de producción, su elevada fragilidad, su baja viscosidad en estado fundido así como su inestabilidad térmica hacen limitar sus aplicaciones [2, 4].

La Policaprolactona (PCL) es un poliéster termoplástico semicristalino y biodegradable producido mediante la polimerización de anillo abierto del monómero de caprolactona usando un catalizador [5]. La PCL presenta un punto de fusión bajo (60 °C), una baja temperatura de transición vítrea (-60 °C) y una elevada temperatura de descomposición térmica (350 °C) [6]. Con respecto a sus propiedades mecánicas y térmicas, la PCL presenta una elevada ductilidad, que se refleja en un elevado alargamiento a la rotura además de una gran resistencia térmica.

La mezcla física de polímeros es un buen método y poco costoso para obtener un nuevo material polimérico con mejores propiedades mecánicas y de procesabilidad así como con un menor coste de producción. En este caso las propiedades de la PCL hacen que sea un polímero interesante para ser mezclado con el PHB y viceversa.

2. EXPERIMENTAL

2.1 Materiales

El Polihidroxibutirato (PHB, P226E) fue suministrado por Biomer (Krailling, Alemania). La Policaprolactona (PCL, CAPA 6500) fue suministrada por Perstorp Holding AB (Malmö, Suecia).

2.2 Preparación de los blends de PHB/PCL

Los pellets de PHB y PCL fueron secados en un horno durante 24 horas a 70 °C y 40 °C respectivamente antes de ser procesados. Ambos plásticos biodegradables fueron pesados para obtener las diferentes formulaciones de los blends y seguidamente fueron mezclados manualmente en una bolsa Zip. Las diferentes formulaciones fueron mezcladas en una extrusora de doble husillo a una temperatura de 175 °C y una velocidad de husillo de 40 rpm. El material extruido se enfrió al aire y posteriormente se trituró en un molino de plástico. La granza obtenida de los blends biodegradables fue procesada mediante moldeo por inyección a una temperatura de 175 °C con el fin de obtener probetas normalizadas de tracción y probetas rectangulares (80 x 10 x 4 mm). La Tabla 1 muestra las composiciones de las diferentes mezclas binarias realizadas.

Muestra	PHB (%)	PCL (%)
PHB100/PCL0	100	0
PHB75/PCL25	75	25
PHB50/PCL50	50	50
PHB25/PCL75	25	75
PHB0/PCL100	0	100

Tabla 1. Composición de los diferentes blends de PHB/PCL



3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Propiedades mecánicas

La Tabla 2 muestra las propiedades mecánicas a tracción, flexión, dureza e impacto del PHB, de la PCL y de los blends de PHB/PCL. Con respecto a las propiedades mecánicas a tracción se observa que el PHB puro presenta mayor resistencia y módulo elástico que la PCL pura, pero menor capacidad de deformación. La incorporación de PCL al PHB hace que se reduzca la resistencia a tracción y el módulo elástico a medida que aumenta la cantidad de PCL en el blend, incrementando considerablemente el alargamiento a la rotura. Por tanto, la PCL actúa como un plastificante polimérico incrementando la flexibilidad y la ductilidad de los blends.

Con respecto a las propiedades mecánicas a flexión se observa, al igual que en tracción, que el PHB puro presenta mayor resistencia y mayor módulo que la PCL pura, sin embargo, en este caso, la incorporación de un 25 % en peso de PCL al PHB (PHB75/PCL25) hace aumentar ligeramente tanto la resistencia a flexión como el módulo de flexión. A partir de dicha cantidad a medida que aumenta el contenido de PCL en el blend disminuye tanto la resistencia como el módulo de flexión de los mismos con respecto al PHB.

Los valores de absorción de energía aumentan considerablemente desde el PHB puro hasta la PCL pura a medida que va aumentando la cantidad de PCL en los blends. Por tanto, la incorporación de PCL al PHB disminuye su fragilidad.

La dureza Shore D de los blends presenta la tendencia opuesta a la energía de impacto, es decir, a medida que aumenta el contenido de PCL en los blends la dureza disminuye.

	Muestras					
Propiedades	PHB100 PCL0	PHB75 PCL25	PHB50 PCL50	PHB25 PCL75	PHB0 PCL100	
Resistencia a tracción (MPa)	22.7±0.4	21.4±0.3	19.8±0.2	17.3±0.4	17.3±0.3	
Módulo de tracción (MPa)	1939±11	1643±59	1387±57	690±26	341±10	
Alargamiento a la rotura (%)	9.8±0.3	11.2±0.5	17.6±1.2	>1000 ^[a]	>1000 ^[a]	
Resistencia a flexión (MPa)	36.8±0.6	38.5±0.6	34.9±0.4	27.0±0.7	22.8±0.8	
Módulo de flexión (MPa)	1515±64	1605±62	1265±65	716±31	405±29	
Energía de impacto (J m ⁻²)	2.0±0.2	2.6±0.1	3.5±0.0	10.6±0.9	15.1±1.1	
Dureza (Shore D)	57.3±0.5	56.9±0.4	53.1±0.7	49.5±0.5	46.5±0.5	

 Tabla 2. Propiedades mecánicas de los blends de PHB/PCL

^a No Rompe.

3.2 Propiedades térmicas

La Figura 1(a) muestra las curvas DSC de las muestras de PHB y PCL puros así como de los diferentes blends de PHB/PCL. Como se observa en la curva DSC del PHB aparecen dos picos de fusión, un pico alrededor de 168 °C que corresponde a la fusión del polímero y otro alrededor de 52 °C que puede deberse a la fusión de algún aditivo de bajo peso molecular contenido en el PHB [7]. En el caso de la PCL pura se observa un único pico de fusión alrededor de 59 °C. Las curvas DSC de los diferentes blends de



PHB/PCL reflejan la inmiscibilidad entre ambos polímeros, ya que en todas ellas se observan dos picos endotérmicos de fusión atribuidos a la fusión del PHB (alrededor de 170 °C) y de la PCL (alrededor de 60 °C). También se aprecia como a medida que aumenta la cantidad de PCL en los blends aumenta ligeramente la temperatura de fusión del PHB y de la PCL.

La Figura 1(b) muestra las curvas termogravimétricas del PHB, de la PCL y de los blends de PHB/PCL. Como se observa la PCL se degrada en una única etapa, iniciando su degradación en torno a los 359 °C y con un grado de degradación máxima conseguido a 415 °C. Por otra parte, la degradación térmica del PHB sucede en varias etapas, esto es debido principalmente a la compleja composición química del mismo, según las especificaciones de los proveedores del material (PHB Biomer P226), éste contiene PHB, plastificantes, agentes de nucleación, cargas y estabilizantes [7]. El PHB presenta una temperatura de inicio de degradación y una temperatura de degradación máxima de 231 °C y 290 °C respectivamente. La degradación térmica de los diferentes blends de PHB/PCL también ocurre en dos etapas, la primera de ella corresponde a la degradación del PHB y la segunda a la degradación de la PCL, por lo que mediante el análisis con TGA también queda evidenciada la falta de miscibilidad entre ambos polímeros. La estabilidad térmica de los diferentes blends se sitúa entre la estabilidad térmica del PHB y la de la PCL, aumentando dicha estabilidad a medida que aumenta el contenido de PCL en los blends. La incorporación de PCL al PHB hace aumentar la temperatura de inicio de degradación así como la temperatura de degradación máxima de la primera etapa, correspondiente a la degradación del PHB. Con respecto a la temperatura de degradación máxima de la PCL, que corresponde a la segunda etapa en las curvas termogravimétricas, se observa que ésta no varía significativamente a medida que aumenta la cantidad de PCL en el blend.



Fig. 1. Curvas a) DSC y b) TGA de los blends de PHB/PCL.

3.3 Morfología

La Figura 2 muestra las imágenes FESEM de la criofractura de los diferentes blends de PHB/PCL tras ser sometidas a un proceso de extracción selectiva con acetona durante un periodo de 24 h, con el objetivo de disolver de forma selectiva la PCL de los blends. Como se puede observar en todos los blends obtenidos en el presente estudio se aprecia


una separación clara entre ambas fases, lo cual confirma la inmiscibilidad entre ambos polímeros. En la Figura 2(a) se puede apreciar como las partículas más pequeñas de PCL se han disuelto completamente dejando pequeños huecos en la superficie fracturada, mientras que las partículas de PCL de mayor tamaño no han llegado a disolverse completamente, quedando su superficie con forma de escamas. Con respecto a la muestra con un contenido del 50 % en peso de ambos biopolímeros (PHB50/PCL50), Figura 2(b), se observa como la PCL es la que forma la fase matriz en el blend ya que se distingue dicha morfología escamada en la superficie. Dicha morfología también se observa en la fase matriz de la muestra de PHB25/PCL75, Figura 2(c). En ambos casos la extracción selectiva con acetona deja al descubierto pequeñas esferas de PHB, mostrando la morfología adquirida por éste polímero dentro de la matriz de PCL.





Fig. 2. Imágenes FESEM a 5000x de la superficie de criofractura de los blends de PHB/PCL sometidos a una extracción selectiva con acetona: a) PHB75/PCL25; b) PHB50/PCL50; c) PHB25/PCL75.

4. CONCLUSIONES

El principal objetivo de la presente investigación ha sido estudiar la miscibilidad así como las propiedades mecánicas, térmicas y morfológicas de blends con diferentes composiciones de PHB y PCL. Los resultados obtenidos muestran que la PCL actúa como un plastificante al incorporarla al PHB ya que disminuye la resistencia a tracción así como el módulo de tracción, proporcionándole una mayor ductilidad y flexibilidad a medida que aumenta el contenido de PCL en el blend, esto queda reflejado en una



mayor resistencia al impacto y en un mayor alargamiento a la rotura, pasando del 11.2 % del blend PHB75/PCL25 a más de un 1000 % para el blend PHB25/PCL75. En el caso de la resistencia a flexión y el módulo de flexión se observa un ligero aumento con la incorporación de un 25 % en peso de PCL al PHB, disminuyendo dichos valores a medida que aumenta el contenido de PCL en el blend. La inmiscibilidad entre ambos polímeros queda demostrada mediante los análisis térmicos (DSC y TGA) así como mediante el análisis morfológico con FESEM, donde se distinguen claramente ambas fases. El análisis mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) muestra un ligero aumento de la temperatura de fusión del PHB a medida que aumenta el contenido de PCL en los blends. El análisis termogravimétrico muestra como la incorporación de los mismos, siendo dicha temperatura mayor a medida que aumenta el contenido de PCL en la muestra. La temperatura de degradación máxima del PHB también incrementa con la incorporación de PCL.

AGRADECIMIENTOS

Se agradece al Ministerio Español de Educación, Cultura y Deporte por su apoyo financiero a través de una Beca FPU (FPU13/06011) concedida al autor D. Garcia-Garcia.

REFERENCIAS

- ARRIETA, M.P., SAMPER, M.D., LÓPEZ, J., Y JIMÉNEZ, A. (2014). Combined Effect of Poly(hydroxybutyrate) and Plasticizers on Polylactic acid Properties for Film Intended for Food Packaging. *Journal of Polymers and the Environment.* 22, pp. 460-470.
- 2. ZHANG, M. Y THOMAS, N.L. (2011). Blending Polylactic Acid with Polyhydroxybutyrate: The Effect on Thermal, Mechanical, and Biodegradation Properties. *Advances in Polymer Technology*. 30, pp. 67-79.
- 3. WEI, L., LIANG, S., Y MCDONALD, A.G. (2015). Thermophysical properties and biodegradation behavior of green composites made from polyhydroxybutyrate and potato peel waste fermentation residue. *Industrial Crops and Products.* 69, pp. 91-103.
- 4. LIAU, C.P., BIN AHMAD, M., SHAMELI, K., YUNUS, W.M.Z.W., IBRAHIM, N.A., ZAINUDDIN, N., Y THEN, Y.Y. (2014). Preparation and characterization of polyhydroxybutyrate /polycaprolactone / mg-al layered double hydroxide nanocomposites. *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*. 9, pp. 71-82.
- VALDES GARCIA, A., RAMOS SANTONJA, M., BELTRAN SANAHUJA, A., Y DEL CARMEN GARRIGOS SELVA, M. (2014). Characterization and degradation characteristics of poly (epsilon-caprolactone)-based composites reinforced with almond skin residues. *Polymer Degradation and Stability*. 108, pp. 269-279.
- 6. HARRISON, K.L. Y JENKINS, M.J. (2004). The effect of crystallinity and water absorption on the dynamic mechanical relaxation behaviour of polycaprolactone. *Polymer International.* 53, pp. 1298-1304.
- 7. PRAKALATHAN, K., MOHANTY, S., Y NAYAK, S.K. (2014). Reinforcing effect and isothermal crystallization kinetics of poly(3-hydroxybutyrate) nanocomposites blended with organically modified montmorillonite. *Polymer Composites.* 35, pp. 999-1012.





MATERIALES COMPUESTOS MULTIFUNCIONALES





Integración de nanotubos de carbono para mejorar la conductividad eléctrica en estructuras de composite

<u>I. Gaztelumendi¹</u>, M. Chapartegui¹, R. Seddon¹, S. Flórez¹, F. Pons², J. Cinquin³

¹ Área Aeroespacial, TECNALIA, España.

² Materials and Processes Laboratory, AIRBUS GROUP, France.

³ Defence and Space Dpt., AIRBUS GROUP INNOVATIONS, France.

Idoia.gaztelumendi@tecnalia.com

RESUMEN

En el presente trabajo se exploran dos vías de incorporación de nanotubos de carbono en laminados de composite, con el fin de mejorar de conductividad eléctrica a través del espesor: resina dopada y buckypaper. El desarrollo y optimización de ambas vías permite obtener composites de fibra de carbono por infusión con propiedades eléctricas mejoradas, manteniendo a la vez las propiedades mecánicas.

PALABRAS CLAVE: Nanotubos de carbono, buckypaper, conductividad eléctrica

1. INTRODUCCIÓN

Recientemente, la sustitución de componentes metálicos por materiales compuestos en estructuras aeronáuticas ha ido creciendo con el fin de cumplir nuevos requerimientos y políticas ecológicas, que implican la necesidad de fabricar estructuras multifuncionales y ligeras. Sin embargo, la baja conductividad eléctrica a través del espesor (Kz) del material compuesto impide cumplir ciertos requerimientos, como la de protección al impacto de rayo [1]. La nanoteconología permite dar respuesta a estas funciones. La incorporación de nanotubos de carbono (CNTs) en los procesos comunes de fabricación de composites contribuye al desarrollo de materiales avanzados multifuncionales que integran propiedades eléctricas, mecánicas y térmicas [2,3]. Sin embargo, su integración en el procesado de composites no es tarea fácil, ya que conlleva la solución de ciertos aspectos que frenan su entrada: el incremento de viscosidad de la resina dopada, que afecta a la impregnación de la fibra, el indeseado efecto filtro y la reaglomeración de los CNTs. La incorporación de CNTs a través de un fieltro creado por una estructura densa de CNT conocido como buckypaper (BP) soluciona parte de estos problemas [4, 5]. Sin embargo, surgen problemas adicionales, como la dificultad de una total infiltración de la resina en el BP, lo cual puede afectar a sus propiedades finales [6]. En este trabajo se han desarrollado y optimizado resinas dopadas y BPs para ser posteriormente incorporados en la fabricación de laminados de fibra de carbono para mejorar la Kz.



2. EXPERIMENTAL

2.1. Materiales

Se ha utilizado una resina epoxi de grado aeronáutico en su versión bicomponente específicamente formulada (MVR444) de Cytec; CNTs (Graphistrength C100) de Arkema, en forma de masterbatch al 25%wt y en forma de polvo para la fabricación de BPs; y fibra de carbono de 274gsm (V104505) de Saertex.

2.2. Fabricación de nanocomposites y de BPs

La fabricación de nanocomposites se realiza en dos pasos: dilución del masterbatch al 3% wt de CNTs en una calandra de tres rodillos (EXAKT80E) y posterior dilución a 0.1% wt en un agitador de alta cizalla (Dispermat CA-60). La Parte B de la resina, precalentada a 80°C, se mezcla con la dispersión bajo vacío. La mezcla desgasificada se cura 75minutos @160°C+2h@180°C. El proceso de fabricación del BP consta también de dos pasos: dispersión de CNTs en agua por ultrasonidos con dodecil sulfato de sodio (SDS) como surfactante y posterior filtrado bajo vacío sobre un filtro polimérico.

2.3. Caracterización del nanocomposite y de los BPs

Para la resina dopada, se ha llevado a cabo una caracterización eléctrica (ASTM D 257) con la fuente medidora Keithley 2410 y cámara de resistividad 8009 en probetas de 90x70x2mm. Se ha analizado la evolución de la viscosidad y obtenido el tiempo de gel como el punto de corte entre los módulos de almacenamiento (G') y pérdidas (G'') en medidas reológicas en flujo continuo y oscilatorio, en reómetro Haake Rheostress, con geometría plato-plato con diámetro de 20 y 60mm y 0.5-1mm de distancia entre platos. Las superficies de los BPs se han analizado por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM- JEOL JSM5910LV) y la porosidad se ha obtenido con porosímetro de mercurio AutoPore IV-9500 en muestras de 10x30mm. La conductividad eléctrica se ha medido por el método de Van der Pauw con la fuente medidora Keithley 2410.

2.4. Fabricación de laminados de fibra de carbono

Los laminados de composite se han fabricado por infusión con la secuencia de laminación $[(+45/0/-45/90)_2]_s$. Se han fabricado laminados con cuatro formulaciones diferentes:

Panel 1: Resina sin dopar (panel de referencia)

Panel 2: Resina dopada (0,1% wt CNTs)

Panel 3: Resina sin dopar +BP en la superficie

Panel 4: Resina dopada (0,1%wt CNTs) + BP en la superficie.

Las temperaturas de la resina y del molde se han ajustado de acuerdo a los resultados reológicos (ver sección 3.1). El ciclo de curado aplicado ha sido el descrito en la sección 2.2.

2.5. Caracterización de los laminados basados en fibra de carbono

El posible efecto filtro sufrido por la resina dopada durante el proceso de infusión se analiza por SEM, evaluando la presencia de CNTs en el punto de venteo (salida).

Se realizan también ensayos de cortadura interlaminar (ILSS) según UNE EN 2563 en máquina Instron 5500, en probetas obtenidas de diferentes zonas a lo largo de cada



laminado, diferenciando las muestras tomadas en la zona de entrada (Zona1) de las tomadas en la zona de venteo (Zona4). En total se han estudiado cuatro zonas. La Kz se mide en muestras de 40x40mm en las 4 zonas diferentes utilizando el método de las cuatro puntas. Para valorar la influencia de la preparación de la muestra (metalización) y de los diferentes métodos de medida, se ha realizado un ensayo comparativo entre diferentes laboratorios: Airbus Group Innovation (AGI), Airbus France (AIR-F) y Tecnalia (TEC), donde se comparan la pintura de plata (Paneles 1 y 3), pasta de plata (Panel 2) y electrodeposición de Níquel (todos). Cada laboratorio realizó el ensayo aplicando un método de medida diferente: AGI (Multimeter Agilent 34 420A, método de compresión a 50MPa), AIR-F (Burster Resistomat 2316 series) y TEC (Keithley 2410), ambos siguiendo el método según la Norma AITM2-0065.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Nanocomposites

La resina dopada con CNTs presenta una conductividad eléctrica de 1.10⁻⁶ S/m, cinco órdenes de magnitud superior a la de la resina neta, confirmándose la generación del camino conductor entre los CNTs. Los ensayos reológicos muestran el descenso inicial de la viscosidad al aumentar la temperatura, hasta los 200°C donde comienza el entrecruzamiento (ver Fig. 1). La viscosidad de la resina dopada es mayor que la de la resina neta, especialmente a altas temperaturas. Esto requiere calcular nuevas temperaturas de resina y molde para su posterior infusión, 77°C y 88°C respectivamente. El tiempo de gel (Fig. 2), disminuye de 162 a 156 minutos como consecuencia del efecto catalítico de los CNTs, que puede ser atribuido a la presencia de impurezas [7].



Fig. 1. Evolución de la viscosidad con la temperatura Fig 2. Tiempos de gel

3.2. Caracterización de BP

Los BPs presentan una gramaje de 40- $80g/m^2$, con un espesor de 130-230 µm. La Fig.3 muestra imágenes de las dos superficies del BP. La cara mate (Fig. 3a) presenta un tamaño de poro diferente a la cara brillante (Fig. 3b), con CNTs muy compactados.



Fig. 3. Imagen SEM del buckypaper: a) superficie mate b) superficie brillante



Una posible explicación se encuentra en que, en el filtrado, la primera superficie que se constituye (superficie mate) copia la rugosidad del filtro. Al progresar la filtración, se forman capas adicionales y los CNTs se colocan en ellas, actuando como filtro para la suspensión que queda por filtrar. Como consecuencia, el tamaño de poro disminuye generando la superficie brillante al final del filtrado. No se conoce la existencia en bibliografía de estudios en referencia a este fenómeno. Se necesitan estudios adicionales para comprender en detalle los mecanismos de formación de cada capa durante el filtrado. La porosidad del BP fue de 65% con un diámetro medio de poro de 60nm. Se han obtenido valores de conductividad de 3000-5000 S/m, nueve órdenes de magnitud superior a la resina dopada. Esto puede estar relacionado con el mecanismo de transporte de electrones en cada caso. En la resina dopada, los CNTs están rodeados de resina aislante, con lo que el transporte de electrones se basa en el efecto túnel. Cuando se llega a la percolación eléctrica, no es necesario que haya un contacto físico entre CNTs mientras estén los suficientemente cerca [8]. En el caso de los BPs, este efecto no es necesario ya que sí existe un contacto entre ellos.

3.3. Caracterización de laminados

En el Panel 3 se puede observar por SEM una buena impregnación de la resina en ambas superficies del BP (Fig. 4a y 4b), tanto en el punto de entrada (E) como en el punto de venteo (V).



Fig. 4. Panel 3: a) E b) V; Panel 2: c) E d) V; Panel 4: e) E f) V

En el Panel 2, en general se observa una buena dispersión de los CNTs en la resina y su presencia en los puntos de entrada y venteo, pudiéndose descartar el efecto filtro total (Fig. 4c y 4d). En el caso del Panel 4, el BP muestra una buena impregnación, observándose de nuevo la presencia de CNTs en ambas zonas del laminado (Fig. 4e y 4f). En los ensayos ILSS, el laminado fabricado con resina dopada (Panel 2) presenta unos valores ligeramente superiores a los de la referencia (Fig.5).



Fig. 5. Resultados del ensayo de ILSS



La presencia de BP no afecta a las propiedades mecánicas, pero el Panel 4 presenta valores algo menores que el panel de referencia. Estas pequeñas diferencias pueden ser debidas a la variabilidad típica del proceso de infusión. Para los ensayos de Kz en muestras del Panel 1, los métodos de metalización comparados han sido la pintura de plata y la electrodeposición de níquel. La Fig. 6a muestra cómo la metalización no afecta a los resultados finales de Kz. De la misma forma, los métodos de ensayo utilizados no influyen en los resultados finales. En cuanto a la comparación entre diferentes zonas, se puede ver una alta dispersión de datos entre las distintas muestras estudiadas.



Fig. 6. a) Kz-laminado referencia



En las muestras del Panel 2 (Fig. 6b) se han comparado las metalizaciones de pasta de plata y electrodeposición de níquel. Las muestras electrodepositadas presentan los mismos resultados con ambos métodos de medida (norma AITM y compresión). Sin embargo, cuando se utiliza pasta de plata el método de compresión no muestra una estabilización de la resistencia medidas, lo que lleva a tener una resistencia de contacto mayor que con la electrodeposición de níquel. AIR-F realizó la electrodeposición a las muestras del Panel 3 después de haberse aplicado pintura de plata en TEC. Los resultados no se ven afectados ni por el tipo de metalización ni por el método de medida aplicado. (Fig. 7a).



Fig. 7. a) Kz-laminado resina sin dopar+BP b) Kz-laminado resina dopada+BP

En las muestras del Panel 4 se comparan la pintura de plata y la electrodeposición de Níquel (Fig. 7b) y se muestran resultados muy similares con las distintas metalizaciones y métodos de medida. La Fig.8 resume los resultados obtenidos. Es importante reseñar los bajos valores en laminados basados en resina dopada posiblemente debidos a la presencia de poros. La alta dispersión de datos obtenido especialmente en el panel de referencia puede deberse al contacto entre las fibras en dirección Z. El valor más alto lo muestra el Panel 4, con un incremento del 30% respecto del laminado de referencia.





Fig. 8. Resumen de resultados de Kz

4. CONCLUSIONES

Se han fabricado con éxito laminados basados en resina dopada y BP, por infusión, manteniéndose las propiedades mecánicas. Se han obtenidos buenas dispersiones de CNTs confirmados por ensavos reológicos que revelan un efecto catalizador de los CNTs. La resina dopada muestra un aumento significativo en la conductividad eléctrica comparada con la resina neta, llegando hasta valores de 1.10⁻⁶ S/m. Se ha optimizado asimismo la fabricación de BPs para mejorarse la infiltración de la resina. Los laminados fabricados con resina dopada muestran una buena dispersión de CNTs y el SEM confirma la ausencia de efecto filtro total. El BP se impregna totalmente por la resina. La presencia de CNTs en el laminado disminuye la Kz, posiblemente debido a la presencia de poros que se está estudiando actualmente o debido al contacto entre las fibras, que puede diferir de una muestra a otra. Estos valores aumentan significativamente (30%) con la combinación de BP en los laminados con resina dopada. Los ensayos comparativos revelan que el uso de la pasta de plata lleva a obtener menores valores de Kz, con respecto a la pintura de plata y a la electrodeposición de níquel, debido a su alta resistencia de contacto. Los dos métodos de medida (AITM y compresión) aplicados en diferentes laboratorios, presentan valores similares metalizando tanto con pintura de plata como con electrodeposición de níquel.

AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer al apoyo del Programa Marco FP7 de la UE en el proyecto ELECTRICAL (Novel Aeronautical Multifunctional Composite Structures with Bulk Electrical Conductivity and Self-Sensing Capabilities ACP8-GA-2010-265593).

REFERENCIAS

 M.T. BLANCO, F. PONS, P.C. WOELCKEN (2013) 08th International Technical Conference & Forum SETEC 13 Wuppertal, Germany
CHAPARTEGUI M. et al (2010) Composites Science and Technology 70, 879-884.
GOJNY F H, WICHMANN M.H.G. et al (2005), Composites Part A, 36 1525-1535
CHAPARTEGUI M. et al (2012) Composites Science and Technology 72, 489–497
M. M. ZIMMER (2009) Florida State University, PhD Dissertation
P.E. LOPES, F. VAN HATTUM et al (2010) Composite Structures 92, 1291–1298
A. ALLAOUI, N. EL BOUNIA, (2009) eXPRESS Polymer Letters, 3(9), 588-594
W. BAUHOFER et al (2009) Composites Science and Technology, 69(10), 1486-1498



Híbrido de Nanotubos de Carbono Verticalmente Alineados y Película de Carbono y su potencial uso en Materiales Compuestos

<u>P. Romero¹</u>, R. Oro², M. Campos³, J. M. Torralba^{1,3}, R. Guzman de Villoria¹

- 1. Instituto IMDEA Materiales, Getafe, España.
- 2. Chalmers University of Technology, Suecia.
- Departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales, Universidad Carlos III, España

pablo.romero@imdea.org

RESUMEN

Se demuestra un proceso de producción de bajo coste, y potencialmente escalable, de una nanoestructura híbrida consistente en un bosque de nanotubos de carbono verticalmente alineados conectados a una película delgada de carbono (longitud de los nanotubos en torno a 4μ m y espesor aproximado de la película 100nm). Esta nanoestructura se sintetiza directamente en un sustrato de acero flexible mediante la técnica de deposición química en fase vapor a presión atmosférica. La reactividad de este sustrato autocatalítico bajo las condiciones de síntesis, permite el crecimiento simultáneo del bosque de nanotubos de verticalmente alineados y la película de carbono. Ambas estructuras crecen conectadas, lo que representa una importante ventaja en términos de continuidad eléctrica y de transferencia a una matriz polimérica, evitando su aglomeración. Como aspecto clave en la síntesis simultánea de ambos nanomateriales, se demuestra la conveniencia del pretratamiento del acero en atmósfera de hidrógeno a la temperatura de síntesis, lo que permite la presencia de Fe metálico en la superficie del acero, responsable del crecimiento de los nanotubos de carbono.

PALABRAS CLAVE: deposición química en fase vapor, nanoestructura híbrida, acero inoxidable.

1. INTRODUCCIÓN

En la actualidad, se espera que nanomateriales como grafeno y nanotubos de carbono impulsen la comercialización de nuevos materiales de altas prestaciones, de gran necesidad y utilidad en producción/almacenamiento de energía, refuerzo mecánico, electrónica, etc. [1,2]. Sin embargo, la producción a gran escala y de bajo coste de estos nanorrefuerzos, así como su correcta transferencia evitando su aglomeración en la matriz polimérica, representan importantes problemas para su introducción en el mercado. Una solución prometedora para la producción a gran escala y de bajo coste de nanomateriales basados en el carbono consiste en la síntesis de estos sobre sustratos flexibles, a través de la técnica de deposición química en fase vapor [3].



2. MATERIALES Y METODOS

<u>Acero Inoxidable</u>: Se hace uso de una láminas de acero inoxidable 304 como sustrato autocatalítico sobre el que crecerán las nanostructuras de carbono durante la deposición química en fase vapor. Se recuerda que no se emplean catalizadores de la reacción adicionales, dado que estos están presentes en el acero (principalmente Fe y Ni).

<u>Síntesis mediante Deposición Química en Fase Vapor</u>. Antes de llevar a cabo el proceso de síntesis, se lleva a cabo la oxidación al aire del acero inoxidable en una mufla a 500°C durante 30 minutos. Las muestras del acero oxidado $(20x20 \text{ mm}^2)$ se sitúan en el centro del horno tubular de deposición química en fase vapor. En este, se produce una primer etapa de calentamiento de la muestra (durante 10/20 min) hasta la temperatura de síntesis (715°C-830°C) en atmósfera controlada rica en hidrógeno (flujo de Ar-H₂ de 100-400 sccm¹). Esta etapa se denomina etapa de reducción por la conocida influencia del hidrógeno sobre los óxidos de la superfície del acero. Una vez completada esta etapa, se añaden 100 sccm C₂H₄ al flujo de gases, iniciándose la descomposición de estos y la síntesis de nanomateriales de carbono sobre el acero, que durará 10 minutos.

<u>Caracterización</u>. Tanto los nanotubos como la película de carbono se caracterizaron mediante microscopía electrónica barrido y transmisión y espectroscopía Raman. Asimismo se llevó a cabo la caracterización química y microestructural del acero con el fin de cuantificar la influencia de los tratamientos de oxidación y reducción sobre su superficie. Para ello se hizo uso de las técnicas de espectroscopía de fotoelectrones de rayos X y difracción de rayos X.

3. RESULTADOS

3.1 Efecto de la temperatura y caracterización de nanomateriales

En primer lugar, se estudió el efecto de la temperatura de tratamiento sobre la producción de nanotubos de carbono. Como se observa en la figura 1a, únicamente se obtuvieron bosques de nanotubos verticalmente alineados de carbono entre 716°C-780°C (rango de baja temperatura). Se trata de nanotubos de pared múltiple (20 ± 10 paredes) y su longitud resultó constante $(4 \pm 2 \mu m)$ en todo ese rango de temperaturas. En la figura 1a también se detalla la ausencia de bosques de nanotubos en el rango de alta temperatura (780°C-830°C). Sin embargo, se detectó en este conjunto de muestras la presencia de carbono grafitico a través de espectroscopía Raman. Por ello, se llevaron a cabo tratamientos ácidos para la separación del depósito grafitico del acero tratado. Como resultado, se obtuvieron láminas de carbono delgadas que guardan semejanza con láminas de grafeno (figura 1c), presentando sin embargo carácter nanocristalino. El mismo tratamiento de separación ácida de carbono/sustrato se llevó a cabo en las muestras de baja temperatura (figura 1b), revelándose así la presencia de una película de carbono similar, en esta ocasión incluyendo nanopartículas de Fe, Cr y sus carburos, y lo que es más importante, conectada al bosque de nanotubos de carbono obtenidos en este rango de temperatura.

¹ sccm, hace referencia a centímetros cúbicos en condiciones estándar.





Fig. 1 Síntesis de nanotubos verticalmente alineados por deposición química en fase vapor sobre acero inoxidable (a). En el rango de alta temperatura únicamente se obtiene una película similar al grafeno (c), sin embargo a baja temperatura el acero permite obtener simultáneamente nanotubos y una película de carbono (b).



3.2 Evolución del acero durante los tratamientos

Los aceros inoxidables presentan una capa de óxido principalmente compuesta por óxidos de Fe y Cr que podrían tener un papel importante durante la síntesis. Dado que el crecimiento de nanotubos de carbono suele tener origen en la descomposición de hidrocarburos sobre la superficie de nanopartículas de Fe (entre otros catalizadores), se llevó a cabo un estudio sobre la composición de la superficie del acero durante las etapas anteriores a la síntesis (oxidación/reducción). Como puede apreciarse en la figura 2, el acero sin tratar (original) presenta una relación Fe/Cr catiónicos de 0.5 aproximadamente, y un 15% atómico de Fe metálico a 3 nm de profundidad. Cuando se produce la oxidación, el Fe metálico se oxida aumentado la relación de óxidos de Fe/Cr y reduciendo la cantidad de Fe metálico, como cabe esperar. A continuación se lleva a cabo el proceso de reducción de los óxidos en atmósfera rica en hidrógeno a 716°C, con la consecuente recuperación parcial de Fe metálico y la disminución de la relación de óxidos Fe/Cr, estos últimos más estables. Esta situación (rango de baja temperatura) es la que permite el crecimiento de nanotubos de carbono, lo que no ocurre tras la reducción a 830°C, debido a la ausencia de Fe metálico en la superficie. El diferente comportamiento de la superficie del acero durante la reducción a 716°C y 830°C puede deberse a la mayor estabilidad del Cr y otros óxidos a alta temperatura, que desplazan al Fe metálico necesario para la síntesis de nanotubos de carbono.



Fig. 2 Composición de la superficie del acero inoxidable a 3 nm de profundidad durante los tratamientos de oxidación y reducción a baja y alta temperatura. La presencia de Fe metálico, necesario para síntesis de nanotubos en este sustrato, aparece únicamente tras oxidación/reducción en el intervalo de baja temperatura, ejemplificado en este caso por el tratamiento a 716°C.



4. CONCLUSIONES

Se ha estudiado el uso de láminas de acero inoxidable como sustratos autocatalíticos para la síntesis directa de nanomateriales basados en el carbono, como nanotubos y películas delgadas. Se demuestra que tras una secuencia adecuada de tratamientos de oxidación/reducción del acero en torno a los 716°C-780°C, este presenta la composición adecuada para la síntesis simultánea de bosques de nanotubos y películas similares al grafeno, formando una estructura 3D de interés en varios campos de la ingeniería de materiales.

Dos aspectos importantes caben destacar relacionados con el uso de acero inoxidable para la producción de nanoestructuras de carbono, como son la ausencia de preparación de catalizador y la conexión física entre los nanotubos y la película de carbono derivada de su síntesis simultánea. Dicha conexión física puede resultar muy ventajosa en la aplicación efectiva del área superficial de los nanotubos en aplicaciones de producción y almacenamiento de energía, entre otras. Además, este proceso es fácilmente escalable, ofreciendo potencial para el diseño de materiales de prestaciones avanzadas.

REFERENCIAS

1. VOLDER MFLD, TAWFICK SH, BAUGHMAN RH, HART AJ. (2013). Carbon Nanotubes: Present and Future Commercial Applications. *Science* 339:535–9.

2. GEIM AK. GRAPHENE: STATUS AND PROSPECTS. (2009). Science 324:1530–4

3. P. ROMERO, R. ORO, M. CAMPOS, J. M. TORRALBA, AND R. GUZMAN DE VILLORIA. (2015) "Simultaneous synthesis of vertically aligned carbon nanotubes and amorphous carbon thin films on stainless steel," *Carbon, vol. 82, pp. 31–38*





Electrically conducting polymer nanostructures confined in anodized aluminium oxide templates.

Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros, CSIC, Juan de la Cierva 3, 28006 Madrid, Spain

RESUMEN

The present study reports the preparation and characterization of high quality and controllable one-dimensional (1D) polymer nanostructures with promising electrical properties. Laboratory made porous anodic aluminum oxide (AAO) template have been used both as a nanoreactor to obtain 1D polyaniline (PANI) nanorods by polymerization of ANI and as a nanomolds to prepare 1D poly(vinylidene fluoride) with multiwall carbon nanotubes (PVDF-MWCNT) nanostructures by melt infiltration of PVDF-MWCNT film. Obtained polymer nanostructures were characterized by SEM and Confocal Raman Spectroscopy and the electrical properties determined by Broadband Dielectric Spectroscopy (BDS) in a non-destructive way.

KEYWORDS: conducting polymer, nanostructure, Broadband Dielectric Spectroscopy, AAO template.

1. INTRODUCTION

Electronic conductivity of materials can be achieved by the intrinsically conducting polymers (ICP) or by the extrinsically conducting polymer (ECP) by means of conductive (nano)fillers added to a polymer matrix. Firstly, Martin et al [1, 2] proposed polymerization of ANI into the pores of polycarbonate filters to increase its conducting properties in comparison to bulk. He demonstrated that the improvement the electronic conductivity results from enhancement in the supermolecular order within the template-synthesized fibers. In order to improve the properties of proposed materials it has been studied their confinement in one-dimensional nanostructures (1D) alumina template. Potential applications of nanostructured conducting polymers include organic light emitting diodes (OLED), bio- and chemical sensors, energy storage [3-6], etc.

To our best knowledge, although Broadband Dielectric Spectroscopic (BDS) is a sensitive technique to evaluate dielectric response of polymer nanostructure [7-9], it has never been employed to study confined conducting polymers in AAO templates. The aim of this work is to evaluate of electrical conducting properties of polymer nanostructures confined in the pores nanocavities of AAO templates. We have chosen polyaniline (PANI) as representative of the ICP and a composite of poly(vinylidene fluoride) (PVDF) and multiwall carbon nanotubes (MWCNT) as representative of the ECP polymers. Their posterior morphological, chemical and electrical characterization has been carried out by SEM, Raman and BD Spectroscopy.



2. EXPERIMENTAL PART

Materials. Aluminium foils of 99,999 % were purchased from Goodfellow Cambridge Ltd.; Anilyne and PVDF ($M_w \approx 180\,000$) were supplied by Sigma-Aldrich; Anhydrous N,N-dimethylformamide (DMF) was provided by Carlo Erba Reagents; MWCNTs were synthesis by the M.A. Lopez Manchado, with nominal inner diameter $d_i \sim 12.5$ nm, outer diameter $d_o \sim 44$ nm and length $l \sim 160 \mu$ m.

2.1. SAMPLE PREPARATION

AAO template synthesis. Two types of AAO templates have been prepared by electrochemical anodization of aluminum [10]. First, in oxalic acid to obtain AAO template nanocavities of 35 nm of diameter and 100 μ m of length and second one with phosphoric acid and aluminium oxalate solution with result of 140 nm of diameter and 20 μ m of length of pores. The AAO templates were further treated in phosphoric acid to widen the nanopore up to 45 nm and 300 nm of diameter, respectively.

"In situ" polymerization of ANI in the AAO templates. First, the aniline monomer was dropped on top of the AAO template until formation of a uniform layer and left to infiltrate in the nanocavities. The excess of monomer from the aluminum was removed with sharp blades. Finally, infiltrated AAO template was immersed in the 1 M APS/HCl solution and the reaction medium was stirred and kept at 0 °C. Polymerization started after introduction of the template and was carried out during 2 h 30 min. Bulk polymerization of ANI is well described process [11].

Infiltration of PVDF-MWCNTs films in AAO templates. Infiltration of PVDF-MWCNT was carried out in an oven under vacuum at controlled temperature 240 – 250 °C by placing PVDF-MWCNT films on the top of the AAO template during 4 h.

3. SAMPLE CHARACTERIZATION

Scanning Electron Microscopy (SEM). The AAO templates and all the infiltrated samples were morphologically characterized by Scanning Electron Microscopy (SEM), Philips XL-30 ESEM. In order to perform the analysis of free polymer nanofibers, the aluminum was eliminated by treatment with a solution of HCl and CuCl₂ and the alumina was dissolved in H_3PO_4 solution.

Raman Spectroscopy. Bulk polymers, PANI and PVDF-MWCNTs, and their polymer nanostructures inside the AAO nanocavities were characterized by Raman Spectroscopy. A Renishaw InVia Raman Microscope (Renishaw plc, Wottonunder-Edge, UK) was used coupled to a confocal microscope.

Broadband Dielectric Spectroscopy (BDS). A Broadband Dielectric Spectrometer, Novocontrol GmbH Concept alpha-S analyzer, was used to measure the complex dielectric function of the polymer bulk and their nanostructures inside the AAO nanocavities in the frequency range of $10^{-2} - 10^7$ Hz. For the samples in AAO template, the bottom part of aluminium layer was kept in contact with electrode, acting as a conducting electrode as well.



4. RESULTS AND DISCUSION

Morphological study of AAO templates was carried by SEM microscopy. Fig. 1a corresponds to the surface view of AAO templates obtained by anodization in oxalic acid and Fig. 1b, by anodization in phosphoric acid. Additionally, Fig. 1c illustrates lateral view of template with diameter of pore 300 nm. The quality in the order and regularity in the size of the pores can be concluded from Figures. Dimensions of the nanocavities are: 45 nm (Fig. 1a) and 300 nm (Fig. 1b) with longitude 20 μ m (Fig. 1c).



Fig. 1. SEM micrographs of AAO template of 45 nm (a) and 300 nm (b) pores diameter. Profile view of longitude of template with 300 nm of pore diameter (c).

Morphological study of conducting polymer nanostructures was also carried out by SEM. Micrographs present the 1D PANI nanostructures obtained after the polymerization "in situ" (Fig. 2a) and infiltrated PVDF-MWCNTs nanorods (Fig. 2b and c). The view corresponds to polymer nanoarrays of homogeneous size which maintain the symmetry of the AAO template. In case of PANI it confirms, by Raman spectroscopy, that polymerization of ANI can effectively propagate and extend through the pore forming nanopillars (Fig. 2a). Fig. 2b and c show a compact array of numerous nanofibers with perfectly defined geometry of AAO template after the infiltration of PVDF-MWCNTs 3 %.



Fig. 2. Micrographs of polymerized PANI in 300 nm (a) and PVDF-MWCNTs in 45 nm (b) and 300 nm (c) of AAO pore diameter.

PANI system

In this work **Raman Spectroscopy** was mainly used in a confocal mode to establish if the sample had polymerized correctly along the length of the pore and to ascertain that PANI was in a conductive state (ES) (data not presented). As an example we show spectrum of PANI polymerized in nanopores of 45 nm of diameter (Fig. 3a). The zone of most interest is the region $1000 - 1700 \text{ cm}^{-1}$ and its characteristic for ES-PANI. There are two dominating bands in the spectra, one corresponds to $v(C=C)_Q$ vibration of quinoid ring localized at 1595 cm⁻¹ and a second that corresponds to the $\delta(C=H)_Q$ bending in-plane vibration of quinoid ring and appears at 1167 cm⁻¹ [12].



Fig. 3. Raman spectrum of PANI polymerized in pore of 45 nm of diameter (a). Normalized Raman spectra of PANI (b)(a bulk, b 300 nm, c 45 nm).

In order to check the chemical consistency between bulk and the two nanostructured PANI, we analyzed the main bands denominated: I_A (1167 cm⁻¹) and I_B (1592 cm⁻¹), indicated in Fig. 3b. Figure presents normalized Raman spectra of bulk polymer, PANI in AAO nanocavities of 45 nm and of 300 nm diameter taken from superficial part. The I_A/I_B ratio for samples of 300 nm and 45 nm of pore diameter is 0.69 and 1.41, respectively and for bulk the coefficient is 0.85 (Tab. 1). So, the I_A/I_B coefficient value for bulk is close to PANI polymerized in AAO templates of 300 nm of pore diameter, the intensity of I_A/I_B ratio is reversed inferring a confinement effect. This effect can be interpreted by the interactions of the polymer chains with the walls of nanocavities being more pronounced for the more confined polymer. In fact, with increasing the degree of nanostructuration, there is a decrease of interactions between the PANI chains, starting to prevail the chemical bonds between polymer and AAO walls, (C=C)_O over (C-H)_O.

	Peak intensity at 1167 cm ⁻¹	Peak intensity at 1592 cm ⁻¹	Intensity ratio				
	C-H bending (I_A)	C=C streching $(I_{\rm B})$	$(I_{\rm A}/I_{\rm B})$				
bulk	0.94	1.10	0.85				
300 nm	1.24	1.80	0.69				
45 nm	1.82	1.29	1.41				

Tab. 1. Main peak intensity for PANI bulk and infiltrated in AAO templates

Broad Band Dielectric Spectroscopy. Fig. 4 plots the conductivity of PANI polymerized in nanopores of 300 nm diameter. The grey continuous line corresponds to an empty AAO template, being a reference to evaluate the conduction response. In this case only a small increment of conductivity is observed what can be explain by the barrier layer present at the bottom of the AAO pores which act as a thin insulating film that impedes electrons to go through. A few pathways from defects must exist in the barrier layer and result in the observed difference. For instance, nanostructured PANI exhibits higher conductivity by 2 orders of magnitude in comparison with empty template. Apparently, there is very little difference between value of conductivity of polymerized PANI in 45 nm AAO pores and 300 nm, 8×10^{-12} S cm⁻¹ and 6×10^{-12} S cm⁻¹, respectively. Nanofibers of 45 nm diameter were expected to be more conductive than the PANI polymerized in 300 nm pore diameter, similar to results of Martin et al, who observed 3 times higher conductivity for nanostructured PANI [1, 2].





Fig. 4. Conductivity of filled 300 nm nanopores with PANI at room temperature. Empty AAO template is used as a reference (grey line).

PVDF-MWCNTs system

By **Dielectric Spectroscopy** the conductivity for different weight percentages of MWCNTs inside the PVDF bulk was studied (data not presented). At room temperature for pristine PVDF, a conductivity of 10^{-14} S cm⁻¹ was obtained while for PVDF-MWCNTs 1 %, $3x10^{-3}$ S cm⁻¹. For higher CNTs content, higher conductivity was achieved but the increase is quite small compared to the increase of its concentration. It indicates that percolation threshold has already been reached at 1 %, although for 5 % of CNTs the conductivity at room temperature of the AAO templates infiltrated with the PVDF-MWCNTs 3 % (data not presented). In case of the 45 nm pore diameter, the nanocomposite exhibits higher conductivity ($2x10^{-12}$ S cm⁻¹) than infiltrated in the 300 nm pore diameter ($1x10^{-13}$ S cm⁻¹). The explanation could be a confinement effect or insulating barrier layer which is thicker in case of template with pore diameter of 300 nm. Nonetheless, as could be expected, higher concentration of MWCNTs in bigger

5. CONCLUSIONS

nanocavities does not improve the conductivity.

The intrinsic conducting polymer, polyaniline and conductive nanocomposite of poly(vinylidene fluoride) with multiwall carbon nanotubes were applied like an electrically conducting polymers. We have demonstrated that by using AAO template we are able to prepare different kinds of high quality conductive nanomaterials with variable diameters of nanoarray (45 – 300 nm). The nanostructures were obtained inside the templates by a polymerization of PANI and a melt infiltration of the PVDF-MWCNTs. Raman Spectroscopy used in confocal mode detected that the emeraldine salt of PANI had been obtained correctly along the length of the nanopores of the AAO template. For the first time to our knowledge, Dielectric Spectroscopy determined in a non-destructive way that conductive nanostructures were present within the AAO templates. This is a new approach for rapid evaluation of conductivity of nanomaterials, however, does not give objective value due to the insulating properties of templates. **Acknowledgments**

Financial support from the MICINN (Spain) MAT2011-24797 and MAT2014-53437 is acknowledged.



REFERENCES

- 1. MARTIN CR, PARTHASARATHY R, MENON V (1993) Template synthesis of electronically conductive polymers A new route for achieving higher electronic conductivities. *Synthetic Metals 55, pp 1165-1170.*
- 2. PARTHASARATHY RV, MARTIN CR. (1994) Template-Synthesized Polyaniline Microtubules. *Chemistry of Materials 6, pp1627-1632.*
- 3. LI GC, LI YM, LI Y, PENG HR, CHEN KZ (2011) Polyaniline Nanorings and Flat Hollow Capsules Synthesized by in Situ Sacrificial Oxidative Templates. *Macromolecules 44, pp 9319-9323.*
- 4. WANG YY, JING XL (2005). Intrinsically conducting polymers for electromagnetic interference shielding. *Polymers for Advanced Technologies* 16, pp 344-351.
- 5. KOVAL'CHUK AA, SHCHEGOLIKHIN AN, SHEVCHENKO VG, NEDOREZOVA PM, KLYAMKINA AN, ALADYSHEV AM (2008) Synthesis and properties of polypropylene/multiwall carbon nanotube composites. *Macromolecules pp.* 3149-3156.
- 6. YANG YY, HAO YF, YUAN JH, NIU L, XIA F (2014). In situ preparation of caterpillar-like polyaniline/carbon nanotube hybrids with core shell structure for high performance supercapacitors. *Carbon 78, pp 279-287*.
- 7. SERGHEI A, CHEN D, LEE DH, RUSSELL TP (2013). Segmental dynamics of polymers during capillary flow into nanopores. Soft Matter 6, pp 1111-1113.
- BLASZCZYK-LEZAK I, HERNANDEZ M, MIJANGOS C (2013) One Dimensional PMMA Nanofibers from AAO Templates. Evidence of Confinement Effects by Dielectric and Raman Analysis. *Macromolecules* 46, pp 4995-5002.
- 9. MARTIN J, MIJANGOS C, SANZ A, EZQUERRA TA, NOGALES A. (2009) Segmental Dynamics of Semicrystalline Poly(vinylidene fluoride) Nanorods. *Macromolecules* 42, pp 5395-5401.
- 10. MARTÍN J, MIJANGOS C (2009) Tailored polymer-based nanofibers and nanotubes by means of different infiltration methods into alumina nanopores. *Langmuir 25, pp 1181-1187.*
- 11. WEI Y, JANG GW, CHAN CC, HSUEH KF, HARIHARAN R, PATEL SA, ET AL (1990) Polymerization of aniline and alkyl ring-substituted anilines in the presence of aromatic additives. *Journal of Physical Chemistry 94, pp 7716-7721*.
- 12. ZHANG JX, LIU C, SHI GQ (2005). Raman spectroscopic study on the structural changes of polyaniline during heating and cooling processes. *Journal of Applied Polymer Science 96, pp 732-739.*



Estudio de un polipropileno con propiedades eléctricas

A. Valea, A.; V.García.; I.J Oleagordía; M.L.González

Dpto. Ingeniería Química y del Medio Ambiente de la Univ. País Vasco UPV-EHU Escuela Ingeniería Técnica Industrial (P^o Rafael Moreno Pitxitxi,3)(48013-Bilbao)

RESUMEN

Este trabajo engloba el estudio de las propiedades mecánicas, térmicas y eléctricas de un material polimérico electrodisipativo, (ESD) compuesto por una matriz polimérica de polipropileno con partículas de negro de carbono el cual ha sido modificado procesándolo con diferentes perfiles de temperatura tanto en extrusión como en inyección, con el fin de modificar la cristalinidad de la matriz polimérica y ver la influencia que esta morfología puede tener sobre las propiedades del material. Esta variación puede producirse durante el procesado industrial del material.

PALABRAS CLAVE: plásticos electrodisipativos (ESD), polímeros conductores, polipropileno.

1. INTRODUCCIÓN

Los materiales plásticos siempre han sido considerados como aislantes, utilizándose en gran número de aplicaciones. La investigación en polímeros inherentemente conductores comenzó a activarse entre 1950-1960 cuando la revolución en la microelectrónica era una realidad en todos los sectores [1]. En la universidad de Pennsylvania en 1976 Shirakawa descubrió que el poliacetileno (PAc) podía doparse tanto con aceptores como con dadores de electrones hasta alcanzar conductividades del orden de 1000 S/cm. Este hallazgo aceleró la investigación en otros polímeros [1]. La comercialización de los polímeros conductores ha sido particularmente impulsada desde mediados de 1990 [2]. Los polímeros conductores se pueden clasificar en dos grupos: unos son los polímeros intrínsecamente conductores (I.C.P, de sus siglas en inglés), como el polipirrol, polianilina, politiofeno; y otros formados por compuestos poliméricos a los que se añaden rellenos conductores (C.P.C, de sus siglas en inglés), tales como negro de carbono, fibras de carbono cortas, nanotubos de carbono, etc. [3]

Los compuestos (C.P.C) han recibido una gran atención debido a sus aplicaciones más populares en muchos campos, tales como materiales antiestáticos, en blindaje de interferencias electromagnéticas, resistores térmicos y sensores, [4, 5]. Estos compuestos tienen como inconveniente que la cantidad de cargas para hacerles conductores eléctricos a menudo conduce a dificultades para su procesamiento [3]. Los C.P.C están formados por un termoplástico con partículas conductoras, tales como negro de carbono, escamas metálicas, fibras y polvos [6].



El negro de carbono (C.B), fibras de grafito o carbono (C.F) son las cargas conductoras de uso más frecuente, por su alta conductividad, precio relativamente bajo, y las buenas propiedades finales y de procesamiento del material [7]. Otras cargas son los nanotubos de carbono (C.N.T's) y las nanofibras de carbono (C.N.F's). Las diferentes estructuras y las morfologías de estas cargas y su dispersión afectarán la conductividad eléctrica de los materiales compuestos polímero / relleno [8, 9].

La descarga electrostática es particularmente dañina para los componentes electrónicos, por ello, se introducen y manipulan utilizando materiales antiestáticos o electrodisipativos (ESD). El desafío para los recubrimientos y materiales antiestáticos (metales y polímeros) es proporcionar el nivel deseado de conductividad en la superficie. Los principales métodos que se utilizan actualmente son conductores iónicos, plásticos cargados con negro de carbono o con moléculas conductoras y plásticos metalizados al vacío [10, 11]. Lo mismo que en la década de los 40 se respiraba un aire de éxito indiscutible para los plásticos existe una convicción de excelente futuro para los polímeros conductores [12].

El **objetivo** general de este trabajo, es el estudio y medida de las propiedades de un material electrodisipativo ESD del tipo C.P.C de matriz polipropileno. Más específicamente los objetivos que se pretenden conseguir son los siguientes:

- ✓ Estudiar las propiedades mecánicas, térmicas y eléctricas de los materiales ESD objeto de este desarrollo.
- ✓ Estudiar el efecto de las condiciones del procesado del material termoplástico cargado con carbono, sobre la cristalinidad y las propiedades del material E.S.D.
- Comprobar si la dispersión de las partículas de negro de carbono dentro de la matriz polimérica es uniforme, lo que permitirá generalizar los resultados.

2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

2.1.-Preparación de probetas

- La granza de Polipropileno cargado con negro de carbono se ha mezclado en un equipo industrial por Premix y después en una extrusora Standard Davies modelo 1825-J. #D8622, seguidamente se pelletiza en una Pelletizadora *Accrapak Systems Limited*. Modelo 750/1. #6333-3-00 y finalmente, después de un secado durante 24 h, se inyecta en una prensa de inyección *Arburg 65t* #221-75-350, provista de un molde de cavidad doble, para probetas de doble haltera y paralelepipédicas, que serán utilizadas en los ensayos de tracción, impacto y HDT.
- El material se ha extruido formando 4 series, de 10 probetas cada serie, con diferentes perfiles de temperaturas que se muestran a continuación: SERIE 1 (S1).-180°C/190°C/200°C/210°C SERIE 2 (S2).-180°C/195°C/200°C/210°C SERIE 3 (S3).-180°C/190°C/210°C/220°C
 - SERIE 4 (S4).-190°C/200°C/220°C/230°C
- Para la inyección de las probetas, se han programado los mismos perfiles de temperatura empleados en extrusión.



2.2.- Ensayos realizados

- Se ha medido la resistencia a impacto Charpy (cf. UNE 53-021) mediante un péndulo 7.5 J *Jaume Bot i Riera (JBA).* Modelo 629. #14331
- La dureza Shore D (cf. UNE 53 130-91) se ha evaluado mediante un Durómetro Shore D *Bareiss Prüfgeräte*, sobre soporte Modelo BS-61 para mejorar la exactitud.
- Para los ensayos de tracción (cf. UNE 53023) se ha utilizado una máquina universal de ensayos Ibertest Elib 50W, utilizando probetas de doble haltera. El ensayo se ha llevado a cabo a una velocidad de 1mm/min, con una precarga inicial de 0.01 kN y el alargamiento se ha medido con un extensómetro *Ibertest*. Modelo IB-MFA25. (± 0,01mm) #381414.
- La temperatura de deflexión bajo carga (HDT) se ha llevado a cabo según la norma UNE 53075- método A, preferido por la norma, en un equipo HDT Jaume Bot i Riera (JBA). Modelo 687.2. #19 303
- Se han realizado análisis termogravimétrico (TGA) en un equipo TGA de Mettler introduciendo el material en cápsulas de alúmina y efectuando un barrido de temperaturas de 10 °C/min.
- Se han realizado análisis por calorimetría diferencial de barrido (DSC) en un equipo DSC de Mettler introduciendo las muestras en crisoles de Al estándar (40 μL) y efectuando barridos de 10 °C/min. Los registros se han realizado en segundo barrido.
- La densidad del material ESD se ha medido en una balanza analítica AND (± 0,1mg), con el accesorio correspondiente para convertirla en balanza hidrostática.
- Se ha medido el índice de fluidez de la granza de ESD siguiendo la norma UNE 53-200 utilizando un equipo MFI, *Ray Ran*. #R0200/51A . El MFI se ha determinado a 230 °C con una carga de 2.16 kg.
- Se ha utilizado la Microscopía electrónica de barrido (SEM) para estudiar la morfología, empleando un equipo Jeol 5510, utilizando las superficies de fractura de probetas del ESD que provienen del ensayo de resistencia al impacto que fueron montadas sobre tubs de aluminio, pegadas con cinta de carbono y pintura de plata y sometidas a sputtering con plasma de Au/Pd en un equipo Balzec para hacerlas conductoras.
- Para poder realizar el ensayo de medida de Resistencia eléctrica del ESD-1399, se han introducido unos "fasten" con los cables alineados en ambos extremos de las probetas paralelepipédicas iguales a las de HDT e impacto. Para ello se ha fundido el material ESD introduciendo el cable con un estañador para fijar las conexiones. Una vez preparadas las probetas, se mide mediante un polímetro la resistencia eléctrica del material. Seguidamente se ha medido mediante un multímetro la tensión que pasa a través de cada probeta manteniendo la intensidad constante 0,4μA. Se ha medido la tensión por duplicado con dos equipos diferentes (con el fin de asegurar los resultados). Con el multímetro las medidas se han realizados por triplicado, dos con las conexión de los cables iguales y otra invirtiendo la conexión de los cables (con el fin de eliminar la posibilidad de que esto suponga una variable oculta no controlada).

Por último se calcula la resistencia eléctrica de cada probeta según la siguiente expresión:

$$R_T = \frac{V_m}{I_{cc}}$$



3.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

De los ensavos en tracción se deduce que los diferentes perfiles de temperaturas empleados para la fabricación de las probetas no influyen notablemente sobre la resistencia a tracción máxima del material ESD. El módulo de elasticidad de la serie 1 (1231,15 MPa) v la serie 2 (1234,27 MPa) son las que mayor módulo presentan, seguidos de los valores de la serie 3(1201,53MPa) y 4 (1201,99MPa) que son prácticamente iguales. Los valores medios de dureza Shore D son muy similares van desde 66,2 a 67,7 °Sh D esta variación es pequeña, lo cual es razonable ya que se trata de una propiedad superficial. La resistencia al impacto aumenta desde la serie 1 hasta la serie 4. La disipación de energía de impacto, puede seguir muchos mecanismos, pero el más sencillo es que se disipe la energía como consecuencia de que las cadenas están desordenadas (disipación entrópica). Con lo que se entiende que el material de la serie 4 es más amorfo presentando una mayor resistencia al impacto. Sin embargo contradictoriamente, el análisis de las curvas D.S.C nos muestra que el material de la serie 4 es más cristalino que el de la serie 1. Cabe interpretar que la mayor cristalinidad de la serie 4 posiblemente se deba a un mayor número de estructuras cristalinas de menor tamaño que en la serie 1. La temperatura de deflexión bajo carga aumenta desde la serie 1 hasta la serie 4, como cabe esperar por la relación existente entre temperatura H.D.T y la temperatura de transición vítrea (T_g) .

El análisis T.G.A, nos permite conocer el contenido en carga de carbono del material ESD. La pérdida de peso es ligeramente superior en la muestra de la serie 4 (81,28%) Estas pequeñas variaciones pueden deberse a la heterogeneidad en la distribución en el mezclado. Podemos afirmar que el contenido en carbono en el ESD es de $20,33\pm1,6\%$. La densidad media del ESD obtenida es 0,9841 g/cm³ a 25 °C. El índice de fluidez del material ESD se ha medido a 230 °C/ 2,16 kg siguiendo la norma citada y se ha obteniendo como resultado un índice de fluidez de 4,1 g/10 min.

Las propiedades eléctricas desempeñan un papel muy importante en este estudio. En la figura 1 se representan la variación de la resistencia eléctrica con el grado de cristalinidad, medido por D.S.C, para las diferentes muestras.



Figura 1.- Variación de la resistencia eléctrica con el grado de cristalinidad.

Se ha encontrado que la serie 4 es la que presenta la resistencia eléctrica más baja y mayor grado de cristalinidad, en base a mayor número de esferulitas cristalinas con menor tamaño que las de la serie 1, por lo que la dispersión de las partículas de carbono



será más fácil y posibilitará la formación de caminos conductores. Esto indica que las temperaturas de fabricación de las probetas si influye en la resistencia eléctrica del material ESD disminuyendo la resistencia a medida que se aumenta la temperatura de procesado, especialmente en la boquilla de la extrusora.

Las micrografías SEM de las Figuras 2 y 3 indican que existen en algunas zonas de las probetas cúmulos de partículas de carbono, aunque en general están distribuidas homogéneamente en la matriz del PP. La distribución homogénea hace que la conductividad del material sea elevada y los valores de conductividad que presenta el material se encuentran en el límite inferior de los valores ESD. Estas micrografías SEM parecen indicar que los valores superiores de la resistencia eléctrica en unas series que en otras no se debe tanto a la dispersión de las partículas de carbono, que en todas las series parece ser homogénea, sino que parece estar más relacionado con la cristalinidad desarrollada en el material durante el procesado, lo cual hace que deban controlarse cuidadosamente los perfiles térmicos de fabricación.



Figura 2.- Micrografía SEM (x1000 2,5kV) probeta S1P3 (serie 1), zona izquierda.



Figura 0.- Micrografía SEM (x1000 3kV) de la probeta S4P9 (Serie 4). Zona derecha

4. CONCLUSIONES

1. El grado de cristalinidad de la matriz de PP en el material ESD, es mayor en la serie 4 (Perfil de Temperaturas :190°C/ 200°C/ 220°C/ 230°C) formando un mayor número de esferulitas cristalinas de menor tamaño, que justifican sus propiedades mecánicas y térmicas.



- 2. El material ESD fabricado se encuentra en el límite inferior de los valores de resistencia eléctrica superficial para considerarse un material ESD.
- 3. Concluimos, que el proceso de fabricación del material ESD es un procedimiento válido, pero el perfil de Temperaturas influye sobre las características del material y particularmente sobre las propiedades eléctricas del mismo.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Gobierno Vasco- SPRI la financiación a través de Saiotek-2013 y al Ministerio de Economía y Competitividad la financiación a través del proyecto investigación MAT2013-47031-C2-1-R.

REFERENCIAS

- 1. INSTITUTO DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS (CSIC) (2004). *Ciencia y tecnología de materiales poliméricos.* Vol. II. Madrid, Cap.8 (197-198)
- WALLANCE, G.G; SPINKS, G.M; KANE-MAGUIRE, L. A.; TEASDALE, P.R (2003) Conductive Electroactive Polymers: Intelligent Materials Systems, Ed. CRC Press, Cap. 1(10)
- 3. ZHANG, Q; CHEN, D (2004) Percolation threshold and morphology of composites of conducting carbon black/polypropylene/EVA, *Journal of Materials Science*, *39*
- 4. ZHAO, J; DAI, K; LIU, C; ZHENG, G; WANG, B; LIU, C; CHEN, J; SHEN, C (2013). A comparison between strain sensing behaviours of carbon black/polypropylene and carbon nanotubes/polypropylene electrically conductive composites. *Composites*, *48*
- 5. ZHAO, S; ZHAO, H; LI, G; DAI, K (2014) Synergistic effect of carbon fibers on the conductive properties of a segregated carbon black/polypropylene composite. *Materials letters*, *129*
- 6. KAYNAK, A; ANDAN, P; ULKU, Y (1996) Some microwave and mechanical properties of carbon fiber-polypropylene and carbon black-polypropylene composites. *Materials Research Bulletin*, *31*.
- 7. CHODAK, I; OMASTOVA, M; PIONTEK J (2001) Relation Between Electrical and Mechanical Properties of Conducting Polymer Composite. J. Appl. Polym Sci,82
- 8. WEN, M; SUN, X; SU, L; SHEN, J; LI, J; GUO, S (2012) The electrical conductivity of carbon nanotube/carbon black/polypropylene composites prepared trough multistage stretching extrusion. *Polymer*, 53
- ZHAO, J; DAI, K; LIU, C; ZHENG, G; WANG, B; LIU, C; CHEN, J; SHEN, C (2013). A comparison between strain sensing behaviours of carbon black/polypropylene and carbon nanotubes/polypropylene electrically conductive composites. *Composites*, 48
- 10. QUIROGA, L; LONJON, A; DANTRAS, E, LACABANNE, C (2014). Highperformance thermoplastic composites polyether ketone ketone)/silver nanowires: Morphological, mechanical and electrical properties. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 391

11. OSMATOVA, M; CHODAKA, I; PIONTEK, J (1999). J. Electrical and mechanical properties of conducting polymer composites. *Synthetic Metals*, *102*

12. INSTITUTO DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS (CSIC) (1998) *Ciencia y tecnología de materiales poliméricos.* Vol. II. Madrid, (203-213)



Desarrollo de pinturas conductoras mediante la nanotecnología

G. Gutiérrez Somavilla, <u>A. Yedra Martínez</u>, C. Manteca Martínez, L. Soriano Martín y M. González Barriuso

Área de Materiales Avanzados y Nanomateriales. Fundación Centro Tecnológico de Componentes (CTC). Santander 39011. España

RESUMEN

El objetivo del presente trabajo ha sido el desarrollo de pinturas con propiedades eléctricas modulables mediante la incorporación de nanotubos de carbono multipared (MWCNT) en cantidades bajas (máximo un 3% en peso) en una pintura de base polimérica. Se ha prestado un especial interés en el proceso de dispersión de los nanomateriales en la pintura base, empleándose la técnica avanzada de molienda de tres rodillos. La aplicación de la pintura se ha llevado a cabo mediante una pistola aerográfica comercial sobre sustratos metálicos y de vidrio. Se realizó una caracterización detallada de los recubrimientos: espesor, adherencia, dureza, conductividad eléctrica y resistencia a la degradación ambiental (luz UV, humedad y ambiente salino). Se han obtenido pinturas que presentan conductividades eléctricas superiores hasta en 8 órdenes de magnitud y mejoras significativas en su comportamiento frente a la degradación ambiental con respecto a la pintura prístina.

PALABRAS CLAVE: pinturas, nanotubos de carbono, dispersión, conductividad eléctrica.

1. INTRODUCCIÓN

Existe un consenso mundial en que la nanotecnología va a revolucionar los productos y formas de vida a corto, medio y largo plazo [1]. En la actualidad el empleo de nanomateriales va tiene uso comercial en sectores como la electrónica y la cosmética. Otros sectores como el de los materiales compuestos poliméricos, donde se están realizando numerosos trabajos científicos y tecnológicos, tienen previsto el uso masivo de nanomateriales [2]. En la última década se ha generado gran interés en el desarrollo de recubrimientos que incorporan materiales nanoestructurados. Esto viene motivado por las nuevas y/o excepcionales propiedades que se pueden alcanzar, posibilidades de multifuncionalidad, reducción del espesor y el gran espectro tecnológico de aplicaciones [3,4]. En la industria, dentro de los diferentes tipos de recubrimientos [5,6], las pinturas se emplean ampliamente y destacan porque su proceso de aplicación es relativamente sencillo, robusto y económico en comparación a otras técnicas de recubrimientos. Actualmente, este campo está centrado en la búsqueda de nuevas formulaciones con propiedades mejoradas frente a la degradación ambiental y microbiana, resistencia mecánica, hidrofobicidad, etc, considerando el uso de materiales nanoestructurados [7] basados en óxidos de plata, cobre, zinc, titanio o silicio como aditivos. La conductividad



eléctrica es una de las magnitudes físicas que presenta un mayor rango de variación en los materiales. En la Figura 1 se muestra una clasificación de los recubrimientos según la conductividad que presentan [8].



Fig. 1. Clasificación de recubrimientos conductores en función del valor de la conductividad eléctrica y sus posibles aplicaciones [9].

Tradicionalmente en el desarrollo de nuevos materiales compuestos con propiedades eléctricas se han empleado cargas micrométricas, como negro de carbón, fibra de carbono, partículas metálicas, etc. En la actualidad la tendencia es reducir el tamaño de las cargas, desde la escala micro hasta la nanoescala [9]. En el presente trabajo se ha desarrollado y caracterizado una pintura con propiedades eléctricas conductoras a partir de una matriz polimérica donde se han dispersado MWCNT. Las excelentes propiedades de transporte de los nanotubos de carbono (CNT), ya sean eléctricas, térmicas, ópticas, etc., como las propiedades mecánicas, permiten sintetizar materiales aplicables en diversos campos [10].

2. EXPERIMENTAL

2.1 Materiales

La pintura base empleada en el presente trabajo consistió en una resina epoxi Araldite GZ 601 X75 en combinación con un catalizador. Las nanocargas utilizadas fueron los MWCNT, suministrados por Nanocyl, con un diámetro y longitud media de 9.5 nm y 1.5 μ m, respectivamente, y un área superficial entre 250-300 m²/g. En la Figura 2 se muestra una imagen y perfil topográfico, realizado mediante microscopía de fuerza atómica (AFM), de los MWCNT empleados en este trabajo. Para la preparación de las probetas, la pintura desarrollada fue aplicada sobre sustratos de vidrio y de acero, cuyas dimensiones fueron 26x76mm² y 76x152mm², respectivamente. Para las medidas de conductividad eléctrica se seleccionó el vidrio por ser aislante. Para el resto de caracterizaciones se empleó el sustrato de acero.



Fig. 1. Imagen topográfica mediante AFM de un MWCNT aislado, (izda.) y perfil topográfico del mismo: diámetro del MWCNT es de 12.3 nm (dcha.).



2.1 Preparación de las formulaciones y desarrollo de probetas

Las formulaciones consistieron en la dispersión de los MWCNT en la pintura base mediante la técnica avanzada de molienda de tres rodillos (Figura 3), con la que los autores ya han obtenido buenos resultados [11]. Se trata de una técnica de altas fuerzas de cizalla, teniendo lugar la mezcla y la dispersión en los vórtices que se encuentran entre los rodillos. Las fuerzas de cizalla que se generan durante la dispersión están relacionadas con la velocidad de giro de los rodillos y la distancia entre ellos. Estas fuerzas son capaces de romper los agregados de los MWCNT y dispersarlos en la matriz polimérica.



Fig. 3. Equipo de molienda de tres rodillos empleado (izq.). Esquema de funcionamiento de la técnica. GAP1 y GAP2 son los vórtices entre rodillos donde se producen las altas fuerzas de cizalla (centro). Detalle esquemático del proceso de dispersión en uno de los vórtices entre rodillos (dcha.).

Se han preparado diferentes formulaciones variando el contenido de MWCNT (desde un 0% hasta un 3% en peso). En la Tabla 1 se detallan todas las muestras desarrolladas en el presente trabajo. La preparación de las probetas se llevó a cabo aplicando las dispersiones sobre los sustratos por pulverización con una pistola aerográfica comercial. Una vez pintadas, las probetas se sometieron a un proceso de curado de 7 días a temperatura ambiente y un post-curado a una temperatura de 40°C durante 24 horas.

2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

2.1 Propiedades físicas

Sobre los recubrimientos desarrollados se han llevado a cabo medidas de espesor, adherencia y dureza, con el objetivo de verificar cómo afecta la incorporación de los nanomateriales a estas propiedades con respecto a la pintura original (sin aditivar). El espesor de los recubrimientos fue medido usando el equipo Positector 6000 de Defelsko, que mide el espesor a través de una sonda, basándose en efectos de inducción electromagnética. Las medidas de adherencia entre la pintura y el sustrato se determinaron con el equipo Elcometer 106, midiendo el esfuerzo de tracción necesario para arrancar o romper el recubrimiento en la dirección perpendicular al sustrato. Las medidas de dureza Vickers se realizaron con el equipo IndentaMet Serie 100 de Bühler. El principio del método consiste en presionar con un indentador de diamante contra la superfície de la probeta, con una fuerza específica durante un tiempo fijado. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 1.



espesor, adherencia y dureza.							
MUESTDA	CONTENIDO DE	ESPESOR	ADHERENCIA	DUDE7A UV			
MUESIKA	MWCNT EN % EN PESO	(µm)	(MPa)	DUKEZA UV			
NPControl	0	104 <u>+</u> 11	1.0 ± 0.2	136.3±0.1			
NPCNT0.5%	0.5	148 <u>+</u> 24	1.0 ± 0.2	97.2 ± 0.1			
NPCNT1.0%	1	111±18	1.4 ± 0.2	177.0±0.1			
NPCNT1.5%	1.5	129 <u>+</u> 36	1.2 ± 0.2	116.8±0.1			
NPCNT3.0%	3	108±9	1.1 ± 0.2	109.1±0.1			

Tabla 1. Muestras desarrolladas y resultados de la caracterización de las mismas: espesor, adherencia y dureza.

Todas las muestras presentan un espesor medio por encima de las 100 micras. Los valores de adherencia de las pinturas nanoaditivadas mejoran hasta en un 40% respecto a la muestra control. Una posible razón es el hecho del aumento de la superficie específica al incorporar nanomateriales, favoreciendo el número de anclajes a la superficie. Finalmente, respecto a la dureza, la incorporación de MWCNT apenas afecta, obteniéndose valores del mismo orden de magnitud.

2.2 Propiedades eléctricas

Las medidas de conductividad eléctrica se llevaron a cabo mediante el método de las cuatro puntas. En la Figura 4 se recogen los valores obtenidos.



Fig. 4. Resultados obtenidos en las medidas de conductividad eléctrica.

En primer lugar, se comprueba que la muestra control (sin nanoaditivar) es un material aislante, atendiendo a la clasificación mostrada en la Figura 1. Por otro lado, se observa un fuerte aumento de la conductividad eléctrica con el incremento del porcentaje de MWCNT, de hasta 8 órdenes de magnitud. Además, los valores de conductividad eléctrica que se pueden obtener son modulables en función del porcentaje de MWCNT. Para concentraciones de 0.5% y 1% de MWCNT las conductividades que se obtienen son del orden de 10⁻⁶ S/cm, pudiendo dotar de propiedades antiestáticas a un recubrimiento. Para concentraciones de 1.5%, los valores de conductividad son superiores a 10⁻⁴ S/cm, característica que le permitiría actuar como capa delgada conductora. Finalmente, para concentraciones de 3% se alcanzan valores de conductividad de 10⁻² S/cm, por lo que podría actuar como sistema de apantallamiento electromagnético.



2.1 Propiedades resistencia a la degradación ambiental

Ensayo de degradación ambiental acelerado en cámara UV: las muestras fueron sometidas a un ensayo de envejecimiento artificial bajo la norma UNE EN ISO 11507 *Pinturas y barnices: Exposición de los recubrimientos a envejecimiento artificial. Exposición a lámparas UV fluorescente y al agua.* Las condiciones del mismo fueron: una duración total de 645h en ciclos combinados de radiación UV a 50°C y pulverización de las pinturas con MWCNT. Este comportamiento es más destacable a medida que aumenta el porcentaje de MWCNT. En la Figura 5 se compara la muestra control con la nanoaditivada al 3% en peso de MWCNT, antes y después del ensayo. En la última apenas se aprecia degradación visual ni la aparición de grietas a escala microscópica, como así ocurre con la muestra control.

	ANTES		DESPUÉS	
MUESTRA	Imagen	Imagen	Imagen	Imagen
	fotográfica	microscópica	fotográfica	microscópica
NPControl				A.
NPCNT3.0%				

Fig. 5. Evaluación mediante imágenes de la muestra NPControl y NPCNT3.0% antes y después del ensayo de degradación ambiental acelerado en cámara UV.

Ensayo de corrosión marina acelerado: se llevó a cabo un ensayo de corrosión acelerado en atmósfera artificial sobre las muestras basado en la norma UNE EN ISO 9227: *Ensayos de corrosión en atmósferas artificiales. Ensayos de niebla salina,* empleando una solución marina artificial para evaluar la calidad de los recubrimientos frente a la corrosión. Las condiciones del ensayo fueron: una duración de 403h con pulverización de una solución marina artificial y temperatura de 35°C. Se observa un mejor comportamiento frente a la degradación marina de las pinturas con MWCNT frente a la muestra control. En ambos casos se percibe un deterioro en la apariencia, siendo más acentuado en la muestra control, donde además aparecen ampollas debidas a los procesos de corrosión, como se observa en la Figura 6.

3. CONCLUSIONES

Se han desarrollado y caracterizado nuevas pinturas con propiedades conductoras eléctricas, dispersando bajos porcentajes de MWCNT (desde 0.5% hasta 3% en peso) en pinturas de resina de epoxi. El proceso de dispersión de las nanocargas en la matriz se ha realizado mediante la técnica de fuerzas de alta cizalla denominada molienda de tres rodillos, obteniéndose resultados satisfactorios. Dependiendo del contenido de MWCNT, se han obtenido valores de conductividad eléctrica de hasta 10⁻² S/cm. Propiedades como la adherencia y la dureza de la pintura no se han visto afectadas por la inclusión de las nanocargas. Por otro lado, además de la funcionalidad eléctrica, las



nuevas pinturas presentan un mejor comportamiento frente a la degradación ambiental, tanto marina como de luz UV.



Fig. 6. Evaluación de la muestra NPControl y NPCNT1.5% antes y después del ensayo acelerado de corrosión marina.

AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer al profesor Jesús Rodríguez del Dept. CITIMAC de la Universidad de Cantabria por su colaboración en las medidas de conductividad eléctrica. A la empresa de pinturas HISPANAMER por el suministro de la pintura base y su asesoramiento técnico. El proyecto ha sido cofinanciado por el Gobierno de Cantabria a través de la Consejería de Innovación, Industria, Turismo y Comercio dentro del programa INNPULSA 2012-2015 (convocatoria de I+D INNOVA 2013).

REFERENCIAS

- 1. The National Nanotechnology Initiative (NNI-EEUU). Web: www.nano.gov.
- 2. Klaus Friedrich, Stoyko Fakirov and Zhong Zhang, "Polymer Composites from Nano to Macro-Scale", Ed. Springer (2005).
- 3. V.S. Saji, Corrosion Protection and Control Using Nanomaterials, Pages 3-15 (2012).
- 4. Abdel Salam, Hamdy Makhlouf, I. Tiginyanu, Nanocoatings and Ultra-Thin Films: Technologies and Applications. Woodhead Publishing Series in Metals and Surface Engineering. Ed. Elsevier (2011).
- 5. L.L. Sheir, "Corrosion, Metal/Environment Reactions". Ed. Butterworth Heinemann (1994).
- 6. Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection, Volume 13A of the ASM Handbook. (2003).
- 7. Jean-Pierre Kaiser et al, Science of the Total Environment 442, 282-289 (2013).
- Peng Cheng Ma et al., Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, Vol. 41 pp. 1345–1367 (2010).
- 9. Fiedler, B., Gojny, F. H., Wichmann, M. H.G., Nolte, M. C. M., Schulte, K. Composites Science and Technology 66, 3115-3125 (2006).
- 10. M.J. O'Connell, "Carbon Nanotubes Properties and Applications", CRC Press, Taylor and Francis Group (2006).
- James Njuguna, "Structural Nanocomposites: Perspectives for Future Applications". Chapter 1 (C. Manteca Martínez, A. Yedra Martínez and I. Gorrochategui Sánchez). Ed. Springer ISBN: 978-3-642-40321-7 (2013).



Control de movimientos en vigas adaptativas de sección cajón de tipo laminado

<u>E. Rivas</u>, E. Barbero

Departamento de Mecánica de Medios Continuos y Teoría de Estructuras, Universidad Carlos III de Madrid, España.

RESUMEN

En este trabajo se analiza el control que es posible conseguir sobre los movimientos y frecuencias propias de una viga de pared delgada de tipo laminado al incorporarle un material adaptativo de rigidez variable. Las propiedades del material adaptativo varían drásticamente con pequeños cambios de temperatura, lo que produce una variación de las rigideces efectivas de la sección y, en consecuencia, una variación de los movimientos. El control de los movimientos estáticos y dinámicos de flexión no es significativo salvo si la rigidez a cortadura de la sección es muy pequeña. Por el contrario, el control del acoplamiento flexión-torsión es relevante.

PALABRAS CLAVE: Laminados, materiales inteligentes, modelo analítico.

1. INTRODUCCIÓN

El interés por desarrollar nuevas estructuras inteligentes capaces de auto-adaptar su forma o propiedades ante un estímulo externo ha aumentado considerablemente en las últimas décadas, siendo en la industria aeroespacial donde mayor esfuerzo de investigación se viene realizando. Para que estas estructuras prosperen es necesario garantizar el equilibrio entre el requisito de flexibilidad durante la auto-adaptación de forma y el de rigidez que deben mantener en condiciones normales de operación. Los materiales inteligentes o adaptativos son una manera de conseguir el objetivo de la auto-adaptación. Los materiales de rigidez variable pueden considerarse inteligentes ya que pueden variar alguna de sus propiedades en respuesta a la variación de algún estímulo externo, modificando así las propiedades de la estructura donde se encuentran.

El peso de la estructura es otra variable de gran importancia siendo habitual el uso de estructuras de pared delgada y de material compuesto, generalmente de perfiles cerrados para obtener una elevada rigidez a torsión. Un fenómeno que aparece en estas vigas es el acoplamiento flexión-torsión, en ocasiones indeseado, aunque también pueden plantearse diseños que lo utilicen para aplicaciones con gran potencial. Existe un gran número de estudios que tratan de analizar tanto la variación de rigidez de una viga como el acoplamiento flexión-torsión. Por ejemplo *Gandhi y Kang* [1] han estudiado cómo variar la rigidez a flexión de una viga de material isótropo colocándola ente capas de polímero por medio del control de temperatura. *Raither et al* [2] estudiaron el



acoplamiento flexión-torsión en placas de material compuesto y polimérico observando que modificando la temperatura del polímero se podía controlar el acoplamiento y la rigidez. *Raither et al* [3] investigaron el acoplamiento flexión-torsión en una viga de aluminio debido a la variación de la posición del centro de cortante.

2. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

El problema estudiado consiste en una viga en voladizo de sección cajón y de tipo laminado, considerando dos secciones diferentes, Figura 1. La primera sección tiene un alma formada por material adaptativo (sección 1) mientras que la segunda sección tiene las dos almas formadas por dicho material (sección 2).

Se ha seleccionado un material compuesto de fibra de vidrio en matriz epoxi LY556, cuyas propiedades han sido tomados de la literatura [4]. Se han considerado laminados formados por 8 láminas y por simplicidad se ha empleado una secuencia de apilamiento $[0/90]_{2S}$. El material adaptativo, Soundcoat Dyad 609, es un polímero cuya rigidez varía fuertemente con pequeños cambios de temperatura. La evolución de su módulo de elasticidad con la temperatura ha sido tomada de Raither et al [2]. Se estudian variaciones de temperatura de $\pm 20^{\circ}$ C respecto a la temperatura de referencia, 20°C.

El estado de carga corresponde a una carga puntual en el extremo de valor P aplicada en el centro de cortante de la sección a la temperatura de referencia. Cuando las propiedades del material adaptativo se modifican, la posición del centro de cortante de la sección varía por lo que aparece un fenómeno de acoplamiento flexión-torsión.



Fig. 1. Geometría de las secciones analizadas

Para estimar los movimientos y frecuencias propias, previamente se han calculado las rigideces de la sección (axial, a flexión, a torsión y a cortante) y la evolución de la posición del centro de cortante con la temperatura. Se ha utilizado el modelo propuesto por *Massa y Barbero* [5] para el cálculo de las rigideces ya que permite que cada rama de la sección pueda ser de diferentes materiales y secuencias de apilamiento, lo que permite incorporar de forma sencilla un material de rigidez variable en la formulación. Para calcular la posición del centro de cortante se calcula la distribución de flujos cortantes en la sección suponiendo una fuerza aplicada en el centro de cortante y se plantea el equilibrio de momentos en cualquier punto de la sección. La sección 1 es simétrica respecto al eje horizontal, por lo que el centro a cortante permanece en la intersección de los dos ejes de simetría no apareciendo acoplamiento flexión-torsión.


Se ha considerado un comportamiento elástico-lineal del material compuesto y del material adaptativo y además se han asumido las hipótesis de pequeños desplazamientos y pequeñas deformaciones. Por esto, tras obtener las rigideces se emplean las fórmulas de Resistencia de Materiales para calcular analíticamente los movimientos producidos por la carga en el extremo: desplazamiento vertical, giro de flexión y giro de torsión.

Las frecuencias propias calculadas corresponden a los modos de vibración longitudinal, a torsión y a flexión. En el modo de flexión se ha calculado la frecuencia fundamental siguiendo las teorías de Euler Bernoulli y la teoría de Timoshenko. Para estimar la frecuencia propia de una viga de Timoshenko en voladizo se ha seguido el procedimiento descrito en [6].

Con el objetivo de verificar los resultados obtenidos para movimientos y frecuencias propias se ha desarrollado un modelo numérico de elementos finitos con el código comercial Abaqus empleando elementos tipo shell S4R. La carga puntual se aplica en un punto de referencia relacionado con la sección del extremo mediante una ligadura de tipo sólido rígido. Se ha estudiado el caso a la temperatura de referencia (Tablas 1 y 2).

SECCIÓN 1	Valor absoluto	Valor absoluto	Diferencia %
Despl vertical [mm·10 ⁻²]	8 9745	8 9867	-0.136
	0.7743	0.7007	-0.150
Giro de flexión [rad·10 ⁻³]	0.13249	0.13248	0.0075
Giro de torsión [rad·10 ⁻³]	0.00000	0.00426	-
Frec. modo longitudinal [Hz]	833.59	879.30	0.487
Frec. modo torsión [Hz]	128.40	134.59	-4.599
Frec. modo flexión [Hz]	39.51	37.15	6.367

Tabla 1. Comparación de resultados sección 1 a 20°C

SECCIÓN 2	Valor absoluto	Valor absoluto	Diferencia				
SECCIÓN 2	modelo analítico	modelo numérico	%				
Despl. vertical [mm · 10 ⁻²]	11.8745	12.076	-1.668				
Giro de flexión [rad·10 ⁻³]	0.15990	0.15988	0.012				
Giro de torsión [rad·10 ⁻³]	0.00000	$1.24907 \cdot 10^{-8}$	-				
Frec. modo longitudinal [Hz]	738.71	736.16	0.3464				
Frec. modo torsión [Hz]	100.56	106.89	-5.922				
Frec. modo flexión [Hz]	42.36	34.94	21.24				

Tabla 2. Comparación de resultados sección 2 a 20°C

Como se puede observar en las Tablas 1 y 2, se han obtenido resultados similares en cuanto a movimientos para las secciones con ambos modelos, con diferencias inferiores al 2%. En cuanto a los resultados de frecuencias fundamentales, las diferencias entre los resultados son mayores, especialmente en la sección 2. No obstante los resultados del modelo analítico se consideran suficientemente precisos, dada la simplicidad del modelo utilizado, que no considera acoplamiento entre flexión y torsión debido a la anisotropía del material en la sección.



3. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

3.1 Resultados estáticos

Se ha calculado el control que se puede alcanzar en los movimientos del extremo libre de la viga para las dos secciones con la variación de temperatura. La Figura 2 muestra el desplazamiento vertical (para las vigas de Euler Bernoulli y Timoshenko). Las Figuras 3 y 4 muestran respectivamente el giro de flexión y el giro de torsión que aparece por el acoplamiento flexión-torsión asociado al movimiento del centro de cortante.



El control del desplazamiento vertical que se puede ejercer en la sección 1 no es muy grande, siendo sólo un 0.47% para 40°C según la teoría de Timoshenko y un 0.38% según Euler Bernoulli respecto a la temperatura de referencia. Sin embargo, en la sección 2 el control es significativo según la teoría de Timoshenko, variando en un 137% a 40°C respecto a la temperatura de referencia aunque según Euler Bernoulli esta variación es sólo de un 0.92%. Esta diferencia se debe a que aunque la rigidez a flexión no se modifica de forma sensible, la rigidez a cortante disminuye fuertemente con la temperatura por lo que su efecto es relevante en el cálculo del desplazamiento vertical, hecho que refleja la teoría de Timoshenko y no la de Euler Bernoulli.



Para ambas secciones el giro de flexión aumenta con la temperatura aunque no se consiguen variaciones significativas, siendo en el mejor de los casos, a 40°C, un aumento de un 0.4% para la sección 1 y de aproximadamente un 1% para la sección 2. El cambio de temperatura induce un giro de torsión en la sección 1 que llega a ser de hasta $0.2329 \cdot 10^{-3}$ rad para una carga de 1N y 40°C, asociado al movimiento del centro de cortante. En la sección 2, por ser simétrica, no se induce ningún acoplamiento flexión-torsión.

3.2 Resultados dinámicos

Se ha calculado la variación de las frecuencias fundamentales en todo el rango de temperaturas. Las Figuras 5, 6 y 7 muestran la variación de las frecuencias en los modos de vibración longitudinal, a flexión y a torsión respectivamente.



La frecuencia fundamental de vibración longitudinal disminuye con la temperatura aunque levemente en ambas secciones, siendo de hasta un 4.38% para la sección 1 y de 5.73% para la sección 2 para 40°C respecto a la temperatura de referencia.

La frecuencia fundamental de vibración a flexión según la teoría de Euler Bernoulli es prácticamente constante por la pequeña variación en la rigidez a flexión de las dos



secciones. Con la teoría de Timoshenko el comportamiento de las dos secciones es diferente. La sección 1 no consigue una variación importante de esta frecuencia con la temperatura por la poca variación de su rigidez a cortante (las máximas variaciones de rigidez a flexión y a cortante son un 0.38% y -5.56% a 40° C respectivamente en la sección 1). Sin embargo, en la sección 2, esta frecuencia disminuye significativamente con la temperatura cuando se incorpora el efecto del cortante, pues su rigidez a cortante varía fuertemente con la temperatura (las máximas variaciones de rigidez a flexión y a cortante son un 0.91% y -93.05% a 40° C respectivamente en la sección 2).

La frecuencia fundamental de la vibración a torsión decrece con la temperatura siendo mayor en la sección 1 ya que es más rígida a torsión. La tendencia en ambas secciones sin embargo es la misma decreciendo hasta un -39.12% en la sección 1 y un -24.71% en la sección 2 para la mayor de las temperaturas respecto a la temperatura de referencia.

4. CONCLUSIONES

Se ha demostrado que mediante la incorporación de un material de rigidez variable es posible un control de la rigidez a cortante y a torsión, así como del acoplamiento flexión-torsión en vigas de pared delgada. El acoplamiento flexión-torsión sólo se puede controlar en vigas no simétricas en las que el centro de cortante se desplace al modificarse las propiedades del material adaptativo. El control frente a cargas axiales es muy reducido, dado que la rigidez axial no se ve modificada significativamente con variaciones de las propiedades del material adaptativo. En cuanto a la respuesta frente a cargas de flexión, tan sólo es posible su control en secciones con baja rigidez a cortadura.

REFERENCIAS

- 1. GANDHI, F. Y KANG, S.G. (2007). Beams with controllable flexural stiffness. *Smart Materials and Structures*, Vol. 16, pp. 1179-1184.
- 2. RAITHER, W., BERGAMINI A., GANDHI F. Y ERMANNI P. (2012). Adaptive bending-twist coupling in laminated composite plates by controllable shear stress transfer. *Composites: Part A*, Vol. 43, pp. 1709-1716.
- 3. RAITHER, W., BERGAMINI, A. Y ERMANNI P. (2013). Profile beams with adaptive bending-twist coupling by adjustable shear center location. *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*, Vol. 24, No. 3, pp. 334-346.
- 4. KADDOUR, A.S., HINTON, M.J., SMITH, P.A. Y LI, S. (2013). Mechanical properties and details of composite laminates for the test cases used in the third world wide failure exercise. *Journal of Composite Materials*, Vol. 47, No. 20-21, pp. 2427-2442.
- MASSA, J.C. Y BARBERO, E.J. (1997). A strength of materials formulation for thin walled composite beams with torsion. *Journal of Composite materials*, Vol. 32, No. 17/1998.
- MAJKUT, L. (2009). Free and forced vibrations of Timoshenko beams described by single difference equations. *Journal of Theoretical and Applied Mechanics*, Vol. 47, No. 1, pp. 193-210.



Influence of carbon nanotubes dispersion in the processing and performance properties of Pre-Impregnated materials for Space Applications

Susana P. Fernandes-Silva, Joana Prudêncio, Marina Torres, João Sottomayor, <u>Nuno Rocha*</u>

INEGI- Institute of science and innovation in mechanical and industrial engineering, Rua Dr. Roberto Frias 400, 4200-465 Porto, Portugal

nrocha@inegi.up.pt

ABSTRACT

In recent years, the preparation of carbon fibre reinforced polymer structures (CFRP) containing multiwalled carbon nanotubes (MWCNT) have gained significant interest from the Space community to afford composites with improved thermal and electrical conductivity in the through-thickness direction. However, when they are incorporated into the pre-polymer, even at low loading levels, the viscosity increases drastically and clustering effects occur. This leads to poor processing characteristics and inferior than expected performance properties.

In this work, different strategies are followed to improve CNTs dispersion into the matrix, such as the use of chemically functionalised CNT and the inclusion of external additives. The influence of these approaches on the rheological properties, curing behaviour and final distribution is studied. Selected formulations are processed through dip pre-impregnation technique onto Space qualified carbon fibres. Their properties and processing charateristics are correlated with the prepreg formulation and the CNT structuration within the CFRP matrix.

Keywords: Carbon fibre, Pre-impregnation, CFRP, Space, carbon nanotubes

1 INTRODUCTION

The use of carbon fibre reinforced polymer (CFRP) composite materials in Space launchers and satellites have gained special attention, due to their exceptional mechanical properties. Advances in CFRP materials have made possible the replacement of aluminium and titanium alloys existent in primary structures (Soutis 2015). One of the main advantages of CFRP applications is related to the possibility of producing structures lighter than metals (15-45% lighter), due to good mechanical properties associated with low density. Other relevant issue of composite materials is the possibility to obtain complex shapes and, thus, significant aerodynamic optimization in addition to performance benefits (Biron 2014).



For Space applications, where the gain in weight has a great impact on the launching cost, CFRP structures that combine of epoxy-based matrices and high modulus (HM) or ultra-high modulus (UHM) carbon fibres have been used. Epoxy resins are normally chosen because of its mechanical performance and resistance to environmental degradation. However, the anisotropy of CFRP limits their performance in their trough thickness direction, typically considered a disadvantage when compared to metals. The addition of nanofillers into the epoxy resins has been the most used approach to further improve some relevant properties of the matrix, providing a multifunctional character to composites and as a possible means to improve the electrical and thermal properties in the trough thickness direction. For this purpose the most promising nanofillers are carbon nanotubes (CNTs), typically supplied in the form of Multiwalled CNTs (MWCNTs). MWCNTs exhibit the highest potential for an efficient enhancement of electrical conductivity, due to their relatively low surface area and extremely high aspect ratio (Fiore and Valenza 2013). Frequently, the addition of MWCNT only results in a slight enhancement of thermal properties, due to the formation of agglomerates as a result of strong Van der Waals interactions between CNT. However, the presence of clusters leads poor distribution and dispersion in the 3D network and, thus, eventually the MWCNT properties are not effectively transferred to the composite level (Al-Saleh and Sundararaj 2009). One of the most followed strategies is the functionalization of CNTs surface to improve its compatibility with matrix (Loos 2015). This also includes the stabilization of their surface through thermal oxidation treatment of the CNTs (Loos 2015). Alternatively, it has been evaluated the incorporation of polymeric modifiers into the matrix to form a physical bond that can increase the affinity of nanofiller to the epoxy matrix (Liu 2005, Grossiord, Loos et al. 2006, Spitalsky, Tasis et al. 2010) In this study, strategies to improve the dispersion of MWCNT in the 3D matrix were evaluated. Dip pre-impregnation technique was used to prepare carbon fibre preimpregnated materials with an epoxy system doped with MWCNTs. Prepregs were prepared with Space qualified High Modulus (HM) and Ultra-High Modulus (UHM) carbon fibres and, to ease impregnation process, with Intermediate Modulus (IM)

2 EXPERIMENTAL

2.1 Materials

The resin system (LY556-based system with chemical B-stage) was supplied by Huntsman. MWCNTs were supplied by Future Carbon GmbH in a LY556-masterbatch form: as produced, carboxylic acid, and thermally oxidized, respectively named as A-, C- and T-CNT). A polymeric dispersant (designed by the research team) has been supplied by Arkema (France). HM, UHM and IHM, respectively, M40J, M55J, and IMS60 were supplied by Toray and Toho Tenax.

carbon fibres, which are also of significant interest for launcher applications.

2.2 Nanocomposites manufacturing

For the preparation of MWCNT-doped resin system, the masterbatches were diluted to the target concentration and mechanically mixed at 2000 rpm for 10 minutes, and then, after all components additions, were left to B-stage in mould before oven curing.

Pre-impregnated materials were prepared on a laboratory drumwinder CD1510 (Century Design, USA) and their characteristics adjusted through control of: tension, heating, squeeze, drum rotation speed and pitch (distance between tows placement).



2.3 Characterisation methods

Steady shear viscosity for logarithmic shear rate ramp ranging 0.1-1000 s⁻¹ was measured for non-reactive dispersions using a torsional rheometer HR1 from TA Instruments (25 mm plate-plate at 25°C). Formulation reactivity was assessed trough Differential Scanning Calorimetry (DSC) according to MIL-HDB-17 in a Q20 equipment from TA Instruments. Resins doped with MWCNTs samples were observed in scanning electron microscopy (SEM), FEI quanta 400 feg_esem. Fibre content of prepregs was obtained through a solvent matrix extraction method (according to ASTM D3529M). Dynamic Mechanical Thermal Analysis (DMTA), carried out in Q800 DMA from TA instruments, was used to evaluate 0° tensile modulus of unidirectional lamina.

3 RESULTS AND DISCUSSIONS

3.1 Nanocomposite formulations

Figure 1 presents steady shear viscosity as a function of shear rate for the epoxy prepolymer including the different types of MWCNT and a polymeric dispersant. At low shear rates, the viscosity of the mixture differs significantly and is in the following order: T-CNT > A-CNT > C-CNT. Higher shear viscosity is associated with better dispersion, because of the formation of CNTs network, which originates shear-thinning behaviour of the suspension (Kim, Seong et al. 2006). Stronger CNT network is correlated with higher MWNCT aspect ratio and stronger nanotube-pre-polymer interface bonding (Pircheraghi, Foudazi et al. 2015), which is enhanced by the existence of functional groups on the nanotube surface. It can be concluded that T-CNT exhibit the best dispersion, associated with its defect-free improved structure. Oppositely, C-CNTs unexpectedly show lower values of viscosity compared to A-CNT. This effect has been attributed to the presence of several carboxylic acid groups that difficult the formation of a well-organized network. The significant increase in the mixture viscosity for the A-CNT when the polymeric dispersant is added is attributed to an enhancement of the nanotubes network strength. This effect is less pronounced for C-CNT mixture, which was expected since the polymeric dispersant was designed for A-CNT dispersion.



Figure 1: Steady shear viscosity vs. shear rate for CNT-prepolymer dispersions

DSC thermograms presented a two stages curing reaction, evidencing its chemical Bstage character: one which starts at around 80 °C and the second at 120 °C. Table 1 presents a summary of the heat flow involved and the peak temperature for the different reactions. It is possible to notice that the presence of MWCNT affect mainly the heat of



reaction at the curing stage, but that has little effect on the reaction temperatures. The addition of a polymeric dispersant seems to promote the reactivity behaviour in the direction of the best dispersed type of MWCNT (T-CNT).

0 1	B-stag	ge	Cure		Total Heat	Tg
Sample	Heat flow (J/g)	Tp (°C)	Heat flow (J/g)	Tp (°C)	(J//g)	(°Č)
Prepreg Resin	61.8	106.9	231.6	148.6	293.4	111.3
Prepreg resin + 0.5 wt%_A-CNT	58.3	106.8	271.1	148.1	329.4	112.3
Prepreg resin + 0.5 wt%_C-CNT	62.4	105.6	268.1	149.1	330.5	111.0
Prepreg resin + 0.5 wt%_T-CNT	62.3	106.6	290.4	147.2	352.7	109.2
Prepreg resin + 0.5 wt%_Dispersant + 0.5 wt% A-CNT	65.1	107.1	285.7	148.2	350.8	109.7

 Table 1: Reactivity behaviour of prepreg resin with different additives

Figure 2 presents the SEM micrographs for the different samples prepared with different types of MWCNT. The MWCNT seem to be slightly better dispersed when they are functionalized with COOH (less clustered agglomerates), but definitely well dispersed in the thermally oxidized form (T-MWCNT). When the polymeric additives were added, the A-CNT was shown to be significantly better dispersed.



Figure 2: SEM micrographs of nanocomposites (Mag. x5,000)

3.2 Pre-impregnated materials manufacturing and characterisation

Pre-impregnated materials were manufactured with different carbon fibre typically used in Space applications: HM (M40J), UHM (M55J) and IM (IMS 60). Pre-impregnation conditions were adjusted to obtain prepregs with properties typically required by the Space industry (see Table 2). Pre-impregnation of higher modulus carbon fibres is a significantly more demanding process, due to its inherent higher modulus and to the lower number of filaments. This increases processing times and requires a better control of all process parameters, limiting the range properties that can be afforded.

Table 2: Main characteristics of pre-impregnated materials produced

Characteristic	M55J	M40J	IMS60
Fibre areal weight (g/m^2)	74	130	120
Fibre volume fraction (%v.)	36	45	44
Surface mass (g/m ²)	156	231	223
Photograph			



The use of MWCNT-doped resins further difficults the pre-impregnation process due to higher viscosity of the resin system. In addition, the black colour of the makes it more difficult to prevent some impregnation defects (such as fibre torsions) and the quality evaluation of the prepreg sheets.

In addition, as the alignment of the MWCNT is known to significantly affect the final properties of the composite (Han and Fina 2011), a strategy to improve its alignment was followed. Figure 3 presents a SEM micrograph of the surface, which suggests that a nanopattern was created (presence of nano-sized circles directed to the surface and of a network in the direction parallel to the surface). This suggests MWCNT alignment in two perpendicular directions and a further inspection of this behaviour is under study.



Figure 3: SEM micrograph of composite surface from MWCNT alignment trial

3.3 Lamina mechanical behaviour

The different prepregs produced in this work were further cured and their tensile modulus in the 0° direction inspected through DMA in tension mode. Table 3 presents a summary of the values obtain. As expected, the modulus is superior for M55J-based prepregs and lower for IMS60. When A-MWCNT are added there is a tendency for a decrease in the modulus (in particular for M55J and M40J), which is associated with their poor dispersion in the matrix. For IMS60, the properties are significantly improved when the MWCNT with best dispersion (T-MWCNT) were used. There was also a tendency to improve the modulus, when a strategy to align MWCNT was followed. These results were obtained on a single lamina and, therefore, any existing defect will play a critical role. Therefore, although the effect of the formulation on tensile modulus shows an interesting tendency, further experiments to fully understand such effects are currently being carried out.

Carbon Fibre	No MWCNT	A-MWCNT	Aligned A-MWCNT	C-MWCNT	T-MWCNT
M55J	186	175	-	-	-
M40J	138	88	-	-	-
IMS60	44	58	76	69	196

Table 3: Storage Modulus (GPa) evaluated in DMA tension mode at 30°C

One should note that, although the main objective of adding MWCNT to prepreg formulations, is the increase of its thermal and electrical properties in the through thickness results, the first results indicated an increase of only 0.5 W/mK to 0.6 W/mK at 30°C for 0.1%wt. MWCNT in a M40J-based laminate. Alternatives for further increase, such as by using higher loading contents and their alignment during the cure, are under study.



4. CONCLUSIONS

In this work, it has been shown that changing interactions nature between MWCNT and the epoxy prepregging resin system could significantly affect its rheological, curing and distribution characteristics. The addition of external polymeric additives was an effective strategy to improve the dispersion of non-functionalised MWCNT. On the preimpregnation process level, the high viscosity of MWCNT-doped resin system increased the difficulty for the preparation of multifunctional CFRP prepregs, being more relevant for ultra-high modulus carbon fibres. Their mechanical properties showed a tendency to be improved for formulations with better MWCNT dispersion.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors would like to acknowledge partial funding from EC-FP7 project EUCARBON (GA284500) and project NORTE-07-024-FEDER-000033 - Composite Materials, Structures and Processes, within the Portuguese National Strategic Reference Framework (QREN), through the European Regional Development Fund (ERDF).

REFERENCES

AL-SALEH, M. H. AND U. SUNDARARAJ (2009). "A review of vapor grown carbon nanofiber/polymer conductive composites." *Carbon 47(1), pp: 2-22.*

BIRON, M. (2014). 2 - The Plastics Industry: Economic Overview. Thermosets and Composites (Second Ed). M. Biron. Oxford, William Andrew Publishing pp. 25-104.

FIORE, V. AND A. VALENZA (2013). 5 - Epoxy resins as a matrix material in advanced fiber-reinforced polymer (FRP) composites. *Advanced Fibre-Reinforced Polymer (FRP) Composites for Structural Applications*. J. Bai, Woodhead Publishing **pp.** 88-121.

GROSSIORD, N., J. LOOS, O. REGEV AND C. E. KONING (2006) Toolbox for Dispersing Carbon Nanotubes into Polymers To Get Conductive Nanocomposites. *Chemistry of Materials 18(5), pp 1089-1099.*

HAN, Z. AND A. FINA (2011). Thermal conductivity of carbon nanotubes and their polymer nanocomposites: A review." *Progress in Polymer Science 36(7), pp 914-944.*

KIM, J. A., D. G. SEONG, T. J. KANG AND J. R. YOUN (2006). Effects of surface modification on rheological and mechanical properties of CNT/epoxy composites. *Carbon 44(10), pp. 1898-1905.*

LIU, P. (2005). Modifications of carbon nanotubes with polymers. *European Polymer Journal 41(11), pp 2693-2703.*

LOOS, M. (2015). Chapter 1 - Nanoscience and Nanotechnology. *Carbon Nanotube Reinforced Composites*. M. Loos. Oxford, William Andrew Publishing: 1-36.

LOOS, M. (2015). Chapter 2 - Composites. *Carbon Nanotube Reinforced Composites*. M. Loos. Oxford, William Andrew Publishing, pp. 37-72.

PIRCHERAGHI, G., R. FOUDAZI AND I. MANAS-ZLOCZOWER (2015). Characterization of carbon nanotube dispersion and filler network formation in melted polyol for nanocomposite materials. *Powder Technology 276(0), pp 222-231.*

SOUTIS, C. (2015). 1 - Introduction: Engineering requirements for aerospace composite materials. *Polymer Composites in the Aerospace Industry*. P. E. Irving and C. Soutis, Woodhead Publishing: *pp. 1-18*.

SPITALSKY, Z., D. TASIS, K. PAPAGELIS AND C. GALIOTIS (2010). Carbon nanotube–polymer composites: Chemistry, processing, mechanical and electrical properties. *Progress in Polymer Science* 35(3), pp 357-401.



Composites vidrio-nanofibra de carbono crecida *in situ*. Propiedades mecánicas, térmicas y eléctricas.

M.A. Mazo, J. Sanguino, A. Tamayo, J. L. Oteo, J. Rubio

Departamento de Química Física de Superficies y Procesos, Instituto de Cerámica y Vidrio, CSIC, Madrid, España.

sandra@icv.csic.es

RESUMEN

En este trabajo se presentan los resultados obtenidos en las propiedades mecánicas, térmicas y eléctricas de composites de matriz vítrea reforzados por nanofibras de carbono crecidas in-situ. Las matrices vítreas fueron obtenidas en el laboratorio y tras un proceso de separación de fases y lixiviación se generó una porosidad que permitió la generación in situ de nanofibras de carbono. Las nanofibras se han generado a temperaturas comprendidas entre 500 y 1000 °C para tiempos de 1 a 9 horas en atmósfera de CH₄-N₂ siendo aquellas del tipo fishbone fundamentalmente. La cantidad de nanofibras generada depende del contenido en catalizador a la vez que su diámetro aumenta con la temperatura. Así mismo a altas temperaturas se aprecia la formación de carbono amorfo. La sinterización de los composites se llevó a cabo por prensado en caliente en atmósfera inerte, comprobándose que el contenido en nanofibra y su estructura grafitica no variaban tras el proceso, es decir no existía degradación de las nanofibras formadas, hecho atribuido a la alta estabilidad térmica de las nanofibras de carbono. Las propiedades mecánicas de microdureza, módulo de elasticidad y tenacidad aumentaron con la densificación del composite, si bien a mayor contenido en nanofibras menor era la densificación. Este hecho es originado por la diferente naturaleza de ambos materiales. Los valores de estas propiedades mecánicas sin embargo fueron similares a los de los vidrios Pyrex o Vycor. La conductividad térmica aumentó con la temperatura, sin embargo no se encontraron mejoras por la presencia de las nanofibras en el composite. Resultado muy distinto al de la conductividad eléctrica la cual aumentó con el contenido en nanofibra, estando el umbral de percolación en el 0.3%. Estos composites pueden considerarse como semiconductores eléctricos con buenas propiedades mecánicas.

PALABRAS CLAVE: Composites, nanofibras in-situ, microdureza, conductividad, resistividad.

1. INTRODUCCIÓN

Desde que aparecieron los primeros trabajos de Ijima sobre nanotubos de carbono (CNT) ha habido un interés creciente en la preparación de composites reforzados por tales materiales (Ijima) [1]. Debido a sus buenas propiedades térmicas, eléctricas y



mecánicas, junto con la elevada relación de aspecto, los CNT han sido fuente de atención, investigación y desarrollo para obtener composites. Aunque en estos composites las matrices más estudiadas havan sido las poliméricas u orgánicas, también se han aplicado en matrices metálicas, vítreas y cerámicas (Sánchez et al.) [2]. Sin embargo, a pesar de las buenas perspectivas que se preveían con los CNT, en la mayoría de los casos no se han conseguido composites con las propiedades esperadas. Uno de los factores limitantes para este resultado ha sido el de la dispersión de los CNT en la matriz. Si en el caso de matrices poliméricas la dispersión es difícil, mucho más lo es en el caso de las metálicas y cerámicas. Para mejorar la dispersión se han utilizado las más diversas estrategias como la modificación química o física de la superficie de los CNT, la adición de agentes dispersantes, defloculantes, así como fuertes agitaciones, distintos tipo de procesado, etc. (Liu et al.) [3]. En el caso de matrices de óxidos inorgánicos (cerámicas y vidrios) un problema adicional es el de la temperatura de sinterización o procesado necesaria para conseguir un material denso. En general esta temperatura es muy elevada y, en presencia de oxígeno, llega a degradar la los CNT dando lugar a una mayor pérdida de propiedades en el composite final (Arsecularatne et al.) [4]. Para evitar este hecho se han propuesto diferentes tipos de procesamiento entre los que se encuentran los que forman la matriz mediante un proceso de infiltración de una resina seguido de una etapa de pirolisis en atmósfera neutra o reductora para que la cantidad de oxígeno que quede en la matriz esté controlada al máximo posible (Berger et al.) [5]. Sin embargo, como se ha dicho, este método es válido para matrices con bajo contenido en oxígeno. Otro tipo de procesado es el de crear los CNT in-situ en la propia matriz inorgánica y someterla posteriormente a una etapa de sinterización rápida por prensado en caliente o, incluso mejor, mediante Spark Plasma Sintering (SPS). En ambos casos y, sobre todo, en el segundo, la degradación de los CNT es bastante pequeña y los composites pueden alcanzar propiedades interesantes al menos desde el punto de vista eléctrico y térmico. El trabajo que aquí se presenta se ha centrado en éste último método, la formación de nanofibras-nanotubos in-situ en el interior de partículas de vidrio poroso y la posterior consolidación del composite por prensado en caliente. Finalmente se han caracterizado las propiedades mecánicas y térmicas de dichos composites.

2. PRODECIMIENTO Y TÉCNICAS EXPERIMENTALES

En este trabajo se han empelado diferentes vidrios del sistema SiO₂-B₂O₃-Na₂O los cuales presentan el fenómeno de separación de fases en un intervalo de composiciones determinado. Dependiendo de la temperatura, tiempo y composición se pueden obtener separaciones de fases tipo espinodal o goticular (Haller et al.) [6]. Los vidrios se separaron en fases y se lixiviaron con HCl para eliminar la fase rica en B₂O₃-Na₂O y crear una microestructura porosa dependiente del tipo de separación de fases original. Además se han empleado unos vidrios comerciales con porosidades muy elevadas y sobre todo con tamaños de poro en el intervalo de los micrómetros.

Para la formación de las NFC en los poros de los vidrios, éstos fueron impregnados con una disolución 0.2 M de catalizador metálico durante 48 horas. Finalizado este tiempo se realizó un lavado con agua y se secaron a 180 °C durante 24 horas. La formación de las NFC se consiguió haciendo pasar una corriente de CH_4/N_2 durante diferentes temperaturas y diferentes tiempos. Al final se consideró que las mejores condiciones de



formación de NFC eran a 600 °C durante 3 horas.

Los composites Vidrio-NFC se obtuvieron mediante un proceso de sinterización por prensado en caliente, en la que las muestras fueron calentadas y prensadas uniaxialmente a 20 MPa en atmósfera de argón. Este proceso se llevó a cabo a 600 °C durante 1 hora con lo que así se consiguió la sinterización de la matriz vítrea y no sufrieron degradación térmica las NFC.

La microestructura de los nanocomposites fue estudiada a partir de las superficies de fractura de cada uno de ellos mediante microscopia electrónica de barrido con un equipo de emisión de campo (FE-SEM Hitachi S-4700). La densidad teórica de cada uno de los nanocomposites vidrio/NFC se determinó empleando la regla de las mezclas, mientras que la densidad aparente se calculó por el método de Arquímedes mediante inmersión en agua. Utilizando los valores de densidad aparente y densidad teórica se ha estimado la densificación de los nanocomposites vidrio/NFC mediante la ecuación (1):

$$Densificación = (D.aparente/D.teórica)x100$$
 (1)

Se ha medido la microdureza Vickers (H_V) mediante microindentación utilizando punta Vickers en un analizador Leitz cargando durante 15 s 4.9 N repitiendo la medida al menos 5 veces. La microdureza Vickers puede definirse mediante la ecuación (2):

$$H_{\rm V} = 1.854 P/l^2$$
 (2)

donde H_V se expresa en GPa, la carga aplicada (P) se expresa en N y las diagonales de la huella producida (l) en μ m. Finalmente, se ha medido la conductividad eléctrica por el método de los 4 polos mediante un multímetro (Keithely Instruments Inc.) con probetas prismáticas.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Tabla 1 se dan los valores de los tamaños de poro obtenidos en los distintos vidrios utilizados como matrices de los composites. Los vidrios se han denominado como N, M o NM dependiendo de si tienen poros nanométricos, micrométricos o ambos, respectivamente. Puede comprobarse cómo el proceso de separación de fases y posterior lixiviación ha dado lugar a vidrios con porosidades bimodales, tanto nano como micrométricas, de diferentes tamaños.

Poro	VN1	VNM2	VNM3	VNM4	VM5	VM6	VM7	VM8
(nm)	4	8	9	9	-	-	-	-
(µm)	-	0.10	0.15	0.50	2.0	10.0	25.0	75.0

Tabla 1. Diámetro de poro de los vidrios utilizados.

En la Figura 1 se muestran varias fotografías de microscopía electrónica de transmisión o de barrido en dónde se aprecian tanto las fases de uno de los vidrios, así como los poros de tamaño micrométrico obtenidos tras la lixiviación. También se muestran las NFC formadas en él y la nanoestructura de estas NFC. Puede comprobarse cómo las NFC son huecas pero no tienen estructura de capas de grafeno apiladas



correspondientes a los CNT, es decir que este procedimiento ha dado lugar solamente a NFC como ya se había comentado en una publicación anterior (Sanguino et al.) [7].



Fig. 1. Fotografías de FE-SEM y TEM de un vidrio (a) separado en fases, (b) lixiviado, (c) NFC crecidas in-situ, (d) NFC

Los nanocomposites de vidrio/NFC sinterizados 600 °C fueron caracterizados mediante medidas de densidad y a partir de dichos valores se calculó la densificación. Estos datos están en la Tabla 2. También se da en esta Tabla los contenidos en C de dichos vidrios, pudiendo asignar dicho contenido a la cantidad de NFC presentes en ellos. En esta Tabla puede apreciarse que el grado de sinterización alcanzado es bastante elevado siendo en la mayoría de los casos superior al 90% (incluso se llega hasta el 99%). El valor más pequeño es el que corresponde al vidrio VM5 el cual es el que posee mayor cantidad de NFC y el valor mayor es el que posee menor cantidad de NFC, por lo que pude concluirse que las NFC impiden la densificación de los poros de los vidrios, hecho que ya era conocido para este tipo de materiales (Boccaccini et al.) [8]

-				
Nombre	С	D. Aparente	D. Teórica	Densificación
	(%)	(g/cm^3)	(g/cm^3)	(%)
VN1	2	2.19	2.29	96
VNM2	5	2.19	2.36	93
VNM3	7	2.12	2.37	90
VNM4	8	2.26	2.47	91
VM5	13	1.97	2.23	88
VM6	2	2.05	2.25	91
VM7	1	2.19	2.25	97
VM8	0.5	2.21	2.24	99

Tabla 2	. Propiedades	de los nanoco	omposites vidri	o/NFC sinterizados
---------	---------------	---------------	-----------------	--------------------

Los valores de microdureza Vickers obtenidos están recogidos en la Tabla 3. Como es lógico dichos valores aumentan al aumentar el grado de sinterización del nanocomposite obtenido (Tabla 2), y por lo tanto se obtienen los valores más altos para el caso de los



nanocomposites obtenidos a partir de VN1 y VM8, donde se obtienen valores similares a los de la matriz vítrea con valores comprendidos entre 4 y 5 GPa.

Nombre	$H_V(GPa)$	Conductividad eléctrica (Sm ⁻¹)
VN1	5.3	8
VNM2	4.0	54
VNM3	3.9	135
VNM4	4.6	81
VM5	-	38
VM6	-	7
VM7	4.2	4
VM8	5.9	1
Matriz Vítrea (referencia)	5.4	1×10^{-7}

Tabla 3. Microdureza y conductividad eléctrica de nanocomposites vidrio/NFC

Sin embargo, los valores de conductividad eléctrica (Tabla 3) siguen la tendencia contraria y los valores más altos se obtienen para el nanocomposite VNM3 el cual alcanza los 135 S.m⁻¹, es decir se ha pasado de un material aislante (matriz vítrea de referencia) a un material bastante conductor (composite). Es de tener en cuenta que para tener alta conductividad eléctrica debe existir percolación entre las nanofibras existentes. Según los valores de la Tabla 1 se puede comprobar cómo para solo un 0.3 % de C ya se obtienen valores de 1 S/m, es decir se aumenta desde 10⁻⁷ S/m, con respecto al vidrio sin nanofibras, y desde 10-11 S/m para los vidrios con porosidades micrométricas. Podría decirse, por lo tanto, que con un 0.3% de nanofibras (o incluso menos) se ha alcanzado el umbral de percolación.

3. CONCLUSIONES

A partir de vidrios con porosidades generadas por lixiviación se ha llevado la impregnación con acetato de níquel que ha servido de fase catalítica para producir nanofibras de carbono. Como resultado se han obtenido nanocomposites vidrio/nanofibra de carbono con distinta cantidad de nanofibras en función de los tamaños de poro existentes en cada vidrio. Con el fin de preservar la integridad de las nanofibras se ha llevado a cabo la sinterización del nancomposite por prensado en caliente. Como resultado de esta sinterización se han obtenido composites con alta densificación (≈ 100 %), con microdurezas Vickers similares a la que presenta la matriz vítrea (≈ 5 GPa) y conductividades eléctricas varios órdenes de magnitud superiores a dicha matriz (≈ 135 Sm⁻¹) debido a la presencia de las nanofibras de carbono y a la percolación existente entre éstas.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido realizado gracias a al Proyecto "Investigación en Materiales y Diseños Innovadores para Receptores Avanzados Solares (MIRASOL). Ref: ENE2012-39385-C03-01" financiado por el Ministerio de Economía y Competitividad (España). A. Tamayo también agradece al CSIC por el contrato JAE-Doc del Programa de la "Junta para la Ampliación de Estudios" confinanciado por el FSE.



Se agradece al Dr. A.C. Caballero por la realización de las medidas de conductividad eléctrica de los nanocomposites vidrio/NFC sinterizados mediante Hot-press.

REFERENCIAS

- 1. IJIMA, F. S. (1991) Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 354 pp. 56–68
- SÁNCHEZ, M., CAMPO, M., JINÉNEZ-SUÁREZ, A., UREÑA, A. (2013) Composites B, 45 pp. 1613 - 1619
- LIU, Y., KUMAR, S. (2014) Polymer/Carbon Nanotube Nano Composite Fibers-A Review. *Appl. Mater. Interfaces* 6, pp. 6069 - 6087
- 4. ARSECULARATNE, J. A. ZHAN, L. C. (2007) Recent Patents on Nanotechnology 1, pp. 176-185
- BERGER, A., PIPPEL, E., WOLTERSDORF, J., SCHEFFLER, M., CROMME, P., GREIL, P. Nanoprocesses in polymer-derived Si-O-C ceramics (2005) *Phys. Stat. Sol.*, 202 (12) pp. 2277-2286
- 6. HALLER, W., GLACKBURN, D. H., WAGSTAFF, F. E., CHARLES, R. J. 1970. J. Am. Ceram. Soc. 53, pp 34-39
- SANGUINO, J., MAZO, M. A., RODRÍGUEZ, M. A., TAMAYO, A., RUBIO, J., OTEO, J. L. Desarrollo in-situ de nanocomposites de vidrio/nanofibra de carbono. Actas del X Congreso de Materiales Compuestos. Matcomp 13. Ed. A. Cortz y A. Güemes. 2013, pp. 291 – 295
- BOCCACCINI, A.R. ACEVEDO, D.R. BRUSATIN, G. Y COLOMBO, P. (2005). Borosilicate glass matrix composites containing multi-wall carbon nanotubes. *J Eur Ceram Soc.*, 25 pp. 1515-1523.



Carbon nanotubes for assessing the structural integrity of composite bonded joints with film adhesives

<u>C. García Nieto¹</u>, M. Sánchez², Alejandro Ureña², Joaquín Rams²

- 1. Rey Juan Carlos University, C/Tulipán s/n, 28933 Mostoles, Madrid, Spain. / Airbus Operations S.L., Paseo John Lennon s/n, 28906, Getafe, Madrid
- 2. Rey Juan Carlos University, C/Tulipán s/n, 28933 Mostoles, Madrid, Spain. <u>c.garciani@alumnos.urjc.es; carlos.garcia@airbus.com</u>

ABSTRACT

This work analyses the capability of the application of self-sensing film adhesives for assessing the structural integrity of typical aeronautical bonded joints without altering its mechanical behavior. Tests have been carried out on carbon fiber reinforced polymer composites (CFRP), showing that different types of strain and damage are detected depending on the characteristics of the joined materials. In both cases, the structural health monitoring of the bonded joints has been achieved. The developed technologies are based on the addition of carbon nanotubes (CNT) to the film adhesives in order to provide electrical conductivity to the different interfaces. The high conductivity and relative large aspect ratio of CNT result in percolation thresholds around 0.1% weight of carbon nanotubes in the adhesive. The CNT network formed in the adhesive offers significant potential to develop sensing for damage detection and health monitoring using direct-current measurements. Loads applied over the nanodoped adhesives produce damage (i.e. cracks, delaminations) appearance and/or damage progression in the material, that modifies the integrity of carbon networks and increases the electrical resistivity of the adhesive. Two different methods have been developed to deposit CNTs on film adhesives: innovative inkjet printing methods and mask methods. In both cases the CNTs used were stabilized in water solution to use a solvent that did not damage the behavior of the adhesive. Then, the CNT solution was incorporated in the nanoreinforcement with controlled geometries over the films, providing local and controlled sensitivity to the bonded joints and giving information of the location of the damages, their characteristics and their propagations in an accurate way.

KEYWORDS: adhesive joints, carbon nanotube, inkjet printing, Structural Health Monitoring (SHM).

1. INTRODUCTION

Nowadays, highly integrated structural components are considered as relevant opportunities in terms of weight and cost for the aeronautical industry. Nevertheless, these highly integrated structures, where a remarkable number of cobonded (structures where one of the adherent is already cured while the second adherent and the adhesive



are not cured) or secondary bonded (both adherents are already cured) interfaces can appear, present uncertainties about their structural integrity and reliability. Disbondings onsets and propagations can imply the final collapse or catastrophic failure of a bonded structure. Therefore, it is absolutely necessary to be capable of understanding, identifying and assessing the different crack onsets and propagation processes in these bonded joints [1, 2]. This will be the only way for widely accepting their applicability in real aircraft structures. If crack onsets and propagations can be detected and assessed in real time, accurate conclusions concerning how the bonded joints are working can be determined, leading to mitigate uncertainties about them and increasing their reliability. The emergence of nanotechnology has enabled the tailoring of a variety of functional properties through nanoscale modification. Due to the nanoscale size, high aspect ratio (length/diameter), high specific stiffness and strength and, exceptionally high electrical and thermal conductivities, carbon nanotubes have found use in many applications, including high-intensity electron guns, nanoprobes, fracture and scratch-resistant composites. In addition to these, the demonstrated ability to selectively grow carbon nanotubes via patterned deposition has enabled their use in sensors and actuators. As a result of their high aspect ratio and electrical conductivity, it has been established that carbon nanotubes can form electrically conductive networks in polymer matrix materials at exceptionally low volume fractions [1]. Liu, [2], developed a self-sensing nanocomposite to track the presence of damage in complex composite structures by means of Multiwalled Carbon Nanotubes integrated with a polymer matrix. Mactabi [3] and Kang [4] showed that a conductive network inside an epoxy adhesive was sensitive to crack initiation, propagation and delamination during cyclic fatigue loading. Thostenson and Chou [5-6] studied the effect of nanocomposite processing and nanotube concentration on the electrical properties of epoxy and established that percolating networks can be formed at concentrations below 0.1% weight. This capability to form electrically percolating networks at low nanotube concentrations led to the development of in situ sensing of damage in fiber composites by forming nanoscale electrically percolating networks surrounding the structural fiber reinforcement. Results from this study demonstrated the effectiveness of a carbon nanotube network in quantitatively measuring the onset and propagation of damage in a reinforced composite. Many studies have been focused on the use of carbon nanoparticles for the development of paste adhesives to increase the adhesive fracture energy of carbon fibre/epoxy laminate joints without penalizing the joint strength and allowing the dissipation of electrostatic charges [7]. The fracture energy of adhesive joints of carbon fibre/epoxy laminates increased up to 40 % and the electrical resistivity reduced by several orders of magnitude. These improvements were attained without penalizing the shear strength of the adhesive joints and maintaining the tensile properties of the nanoreinforced adhesives with regard to the net basic epoxy formulation. Nevertheless, in spite of the notorious development of nanotechnology in the adhesive field, not many researches had been performed -for the widely used in the aeronautical industry- film adhesives (some articles, for example, [8], can be found but their scopes are different to the one presented here). Due to this fact, a research focused on developing a technology for assessing the structural integrity of composite bonded joints with film adhesives was launched. In this case, the strategy was to use a commercial adhesive and to use novel doping methods based in inkiet printing of CNT based solution and to compare it with the mask deposition of CNTs.



2. EXPERIMENTAL PROCEDURE

For the fabrication of the adhesives a solution of Sodium Dodecyl Sulphate (SDS)functionalized Single Walled Nanotubes (SWNT) was fabricated. In the process Carbon Nanotubes selected for preventing nozzle clogging (3152, Nanocyl) were mixed with 1% wt. aqueous Sodium Dodecyl Sulphate (SDS) in deionized water to make a highly dense CNT suspension. The addition of SDS surfactant improved the solubility of SWNTs by sidewall functionalization. The as-prepared SWNT solution was then ultrasonically agitated using a sonicator with an intensity of 50 rpm for 10 minutes and finally a centrifugation process was performed in order to separate out undissolved SWNT bundles and impurities. Different times were tested, and the times indicated here represent the optimum conditions. For the deposition and film adhesives modifications by means of CNT, two different techniques were used: an inkjet printing technique and a mask technique. Mixtures with 0.1% of CNTs in weight were used, and the lowest doping percentage resulted in the best results. In the inkjet printing process a commercial Epson Artisan 50 piezoelectric printer with a resolution of $1.440 \times 1x440$ dots per inch (dpi) was used. For testing purposes, "U" patterns were printed on the adhesive films. The mask technique consisted in applying the SDS-functionalized SWNT on the film adhesive by means of direct positioning onto the adhesive. The pattern used has a U shape to evaluate the resistivity in two perpendicular directions. Then, in different zones of the mask, conductive contacts were place by using a silver paste. The adhesives were cured following a one-step curing cycle of 180 °C for 8 hours in an oven and the electrical resistivity of the doped film adhesives was tested before and after the curing cycle.

3. RESULTS

3.1 Characterization of the doped resin

The adhesive film shows a structure constituted by a polymeric net that provides strength to the adhesive and the own adhesive that appears as a green material (figures 1 a and b). After the doping by CNTs (figure 1 c and d), black droplets appear on the surface of the film. The CNTs do not seem to be deposited as a homogeneous layer, but they are mainly deposited near the polymeric net. This can be due to the rough surface of the film and to not proper wetting of the CNTs solution on the adhesive. The distribution of the CNTs, as observed at higher magnifications, reinforces these observations. The undoped adhesive has a rough surface (figure 2a); after the doping process the global roughness diminishes (figure 2b). At higher magnification Ti and untangles CNTs can be observed on the surface of the adhesive (fig. 2c). The shape of the deposited layer is very similar for the two deposition methods used, i.e. mask and inkjet.

The undoped adhesive, cured in an oven at 180 °C for 8 hours, shows a shape that is very similar to that shown before the curing cycle, although its roughness and mechanical properties have completely changed. In the case of the doped adhesive, at high magnifications the aspect is very similar (Fig. 3a), although it can be seen that the nanotubes get embedded in the resin and that they are no longer over the adhesive, either for mask doping (fig 3b) or inkjet printing (fig 3c). They are better distributed, although a higher proportion of CNTs remains in the vicinity of the reinforcing net.





Fig. 1. Characterization phase. Sample Film 1 vs Sample Reference using the magnifying glass.



Fig. 2. FEGSEM images: a) Original film adhesive. b. Nanodoped film adhesive before curing c) Detail of CNTs.



Fig. 3. FEGSEM cured doped resin: a) General view, b) mask doped and c) inkjet printed.

3.2 Electrical behavior of the resins

The undoped resins showed resistivity values above $10^9 \Omega$ m, so that the resistance between any two points in the resin is above the equipment used. The resistivity of the doped resin has been evaluated before and after the curing process. The shape of the doped zone is represented in figure 4. The pattern used has an U shape to evaluate the resistivity in two perpendicular directions in order to evaluate the validity of the inkjet printing method and of the mask one for the printing of bidirectional geometries. After the printing, silver paste contacts were placed and the resistance between adjacent contacts was evaluated. The results are presented in the scheme included in Figure 4



where the arrows indicate starting and ending measurements points. So that resistance measurements were performed twice for each segment.



Fig. 4. Scheme of the printed zones and resistance values measured (in black before curing and in orange after curing) in each segment: a) mask doped adhesive and b) inkjet printed adhesive.

It can be observed that the electrical resistance is 35% higher for the mask method than for the inkjet one and that the resistance reduces after curing. It is 50 lower after curing for the mask method and reduces by 43% for the inkjet one. Even after curing the resistance of the mask doped adhesive is nearly 20% higher. This difference should be due to the forced deposition of the CNTs by the inkjet printer, that may be the cause of the lower number of CNTs observed at the surface of the adhesive. Other important cause, may be that the dilution is deposited in very small drops that may favor the alignment of CNTs and the formation of percolation networks.

3.3 Electrical behaviour of bonded joints

Resistance measurements were performed on bonded joints with nanodoped film adhesives. Last part of the comparison phase was based on studying some bonded joints with nanodoped film adhesives in order to perform some resistance measurements. Four specimens were prepared:

Specimen 1: two carbon fiber adherents joined by means of one 0.1% weight CNT nanodoped adhesive film.

Specimen 2: two carbon fiber adherents joined by means of the original adhesive film.

Specimen 3: two carbon fiber adherents joined by means of one 0.1% weight CNT nanodoped adhesive film with a specific network or pattern distribution.

Specimen 4: two carbon fiber adherents joined by means of two 0.1% weight CNT nanodoped adhesive films.

After preparing the specimens, resistance measurements were made on the samples. For undoped adhesive film, no electrical conductivity was detected (Spec. 2). When doped adhesives were used, conductivity in the perpendicular direction of the specimen was detected. The printing of a designed pattern made of CNTs, caused the appearance of conductivity in the transversal direction of the samples. Nevertheless, conductivity, although being remarkable, is lower in this case than in Specimen 1. Finally, when two nanodoped adhesive films were placed together, conductivity in the perpendicular direction of the specimen was detected. However, again the conductivity was smaller than when single doped adhesive film was used.



4. CONCLUSIONS

From the work carried out, some conclusions can be extracted:

- The addition of CNTs can be used to provide electrical conductivity to film adhesives before curing and it further reduces in the adhesive. This allows to assess their structural integrity status and to achieve more structural reliability in the interfaces where they appear.
- Inkjet printing method favors the formation of conductive paths causing higher reductions of resistance of the adhesive than with the mask method.
- The mask methods and the inkjet printing method, allow the localized deposition of CNTs that provide local conductivity to the adhesive, allowing pattern printing of the conductive zones. This offers significant potential to develop hierarchal sensing approaches for damage detection and health monitoring using direct-current measurements.
- Applicability of the studied technologies as Structural Health Monitoring or strain gauges/rosettes instrumentation is straight forward from the assessed method.

AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer al Ministerio de Economía y Competitividad del Gobierno de España (Project MAT2013-46695-C3-1-R) y a la Comunidad de Madrid (S2013/MIT-2862).

REFERENCES

- 1. SHOUKAI WANG, ZHEN MEI, D.D.L. CHUNG. Interlaminar damage in carbon fiber polymer-matrix composites, studied by electrical resistance measurement. Composite Materials Research Laboratory, University at Buffalo, The State University of New York, Furnas Hall, Buffalo, NY 14260-4400, USA. 2001.
- 2. YINGTAO LIU, ABHISHEK RAJADAS, ADITI CHATTOPADHYAY. A biometic structural health monitoring approach using carbon nanotubes. JOM: the journal of the Minerals, Metals & Materials Society. 2012.
- 3. ROHAM MACTABI, IOSIF D. ROSCA, SUONG V. HOA. Monitoring the integrity of adhesive joints during fatigue loading using carbon nanotubes Monitoring the integrity of adhesive joints during fatigue loading using carbon nanotubes. 2013.
- 4. MIN-HYO KANG, JIN-HO CHOI, JIN-HWE KWEON. Fatigue life evaluation and crack detection of the adhesive joint with carbon nanotubes. 2014.
- 5. AMANDA S. LIM, ZACHARY R. MELROSE, ERIK T. THOSTENSON, TSU-WEI CHOU. Damage sensing of adhesively-bonded hybrid composite/steel joints using carbon nanotubes. 2010.
- 6. ERIK T. THOSTENSON, TSU-WEI CHOU. Carbon nanotube-based health monitoring of mechanically fastened composite joints. 2008.
- 7. M.R. GUDE, S.G. PROLONGO, A. UREÑA. Hygrothermal ageing of adhesive joints with nanoreinforced adhesives and different surface treatments of carbon fibre/epoxy substrates. 2012.
- 8. G. GKIKAS, D. SIOULAS, A. LEKATOU, N.M. BARKOULA, A.S. PAIPETIS. Enhanced bonded aircraft repair using nano-modified adhesives. 2012.



Viabilidad industrial y tecnológica de los materiales compuestos nanorreforzados con grafeno como materiales de interfaz térmica

<u>A. Jiménez-Suárez</u>, R. Moriche, A. Gordón, A. Ureña Área de Ciencia e Ingeniería de Materiales, Universidad Rey Juan Carlos, España alberto.jimenez.suarez@urjc.es

RESUMEN

La adición de nanopartículas de grafeno (GNP) en resinas termoestables mejora su comportamiento térmico, incrementando su conductividad térmica con bajas concentraciones, lo que permite no modificar sensiblemente su comportamiento mecánico o incluso mejorarlo y, además, no modifica su baja densidad, factor clave en muchas aplicaciones donde el peso del componente es fundamental. Además, la utilización de GNP permitiría conseguir el material sin un incremento fuerte del coste y, de esta manera, estos materiales podrían competir con algunos de los presentes en el mercado para ser utilizados como materiales de interfaz térmica. El presente trabajo analiza algunos de los aspectos tecnológicos más importantes que deben cumplir estos materiales para ser utilizados en el sector mencionado, como son el modo de fallo, la mojabilidad de las superfícies o la conductividad térmica.

PALABRAS CLAVE: Grafeno, TIM (Materiales interfaz térmica), conductividad térmica

1. INTRODUCCIÓN

La evolución tecnológica se dirige hacia la utilización de equipos cada vez más pequeños y con un mayor consumo de potencia, lo cual se traduce en una necesidad de encontrar sistemas más eficientes de disipar el calor producido durante dichos procesos. Como ejemplo se pueden encontrar unidades de disco, microchips y, en general, cualquier equipo basado en circuitos impresos [1]. Aparte de disipadores de calor, hay que trabajar con materiales que sirvan de unión entre el dispositivo como tal y el disipador, estos materiales se conocen como materiales de interfaz térmica (TIM), y su desarrollo ha estado fundamentalmente basado en la incorporación de partículas inorgánicas (metálicas y cerámicas) en matrices poliméricas [2,3]. No obstante, la concentración de cargas añadida suele ser alta para incrementar la conductividad a pesar de que se incrementa la densidad del material, en algunos casos el coste y también se perjudican sus propiedades mecánicas.

En esta línea, la adición de nanopartículas de grafeno (GNP), puede encontrar un hueco en el mercado, puesto que su adición se ha demostrado interesante para incrementar la



conductividad térmica de matrices poliméricas aislantes en concentraciones que no superan, en muchos casos, el 10 % en peso [4]. Además, su carácter nanométrico y las bajas concentraciones requeridas permitirían incrementar, sólo ligeramente, la densidad de la matriz donde se añadieran y, por otro lado, no afectar sensiblemente a las propiedades mecánicas o incluso causar una ligera mejoría de las mismas.

No obstante, se ha comprobado que la adición de este tipo de nanopartículas da lugar a modificaciones en el comportamiento reológico de la resina y, por tanto, puede afectar a la mojabilidad del sustrato. Este aspecto es fundamental dado que si el material empleado no rellena correctamente las imperfecciones que pudiera haber en la superficie del sustrato, la resistencia de contacto podría incrementarse y se perdería parte de la eficiencia a la hora de disipar el calor desde un componente al siguiente.

El presente trabajo pretende comprobar algunos de los aspectos tecnológicos claves para que el material polimérico reforzado con GNP pueda ser usado como TIM. Entre estos, la conductividad térmica del material y su mojabilidad sobre el sustrato.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1 Materiales y Fabricación

El estudio se realizó con una resina epoxi bi-componente de baja viscosidad suministrada por *Huntsman* bajo los nombres comerciales *LY556* y *XB3473* para monómero y el entrecruzante, respectivamente. En esta matriz epoxi se añadieron GNP no funcionalizadas comercializadas por *XGScience* bajo el nombre *M25*. Las principales características de las nanopartículas se muestran en la tabla 1. Como sustratos se utilizaron chapas de cobre sin tratamiento superficial, dado que muchos componentes no permiten un tratamiento superficial cuando están en servicio.

	Espesor (nm)	Nº Láminas	Tamaño Lateral (µm)	Superficie específica (m ² /g)	Pureza (%)
Grafeno M25	6	18	25	120-150	>99.5

Tabla 1. Principales caracterís	sticas de las nar	nopartículas de	grafeno M25
···· ·· · · · · · · · · · · · · · · ·		- F	

Para su fabricación se utilizó un proceso de dispersión basado en la combinación de sonicación y calandrado. Los parámetros de sonicación y calandrado se muestran en la tabla 2.

Tabla 2. Parámetros empleados en la etapa de dispersión de las GNPs

	SONICACIÓN	CALANDRADO
Condisions	Ciclo 0.5 s	3 etapas
Condiciones	50% amplitud	GAP: 5µm
aispersion M25	400 W potencia	Velocidades: 250,300 y 350
N125	45 minutos	rpm



Una vez finalizada la etapa de dispersión, se elevó la temperatura de las mezclas hasta 80 °C para disminuir la viscosidad de las mismas y facilitar la eliminación del aire durante la etapa de desgasificación. Esta etapa se realizó en vacío durante un mínimo de 15 minutos. Tras la desgasificación se realizaron las uniones requeridas para los diferentes ensayos y se curaron a 140 °C durante 8 horas.

2.2 Caracterización

Los materiales fueron caracterizados para comprobar la conductividad térmica en la unión mediante termografía. Se empleó una cámara termográfica *FLIR*-E50. Se controlaron varios puntos sobre la superficie para monitorizar la evolución de la temperatura. Se emplearon calentadores flexibles conectados a una fuente eléctrica, que calentaban el substrato superior y, a través de la unión, el calor elevaba la temperatura del substrato superior.

Mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), se obtuvieron imágenes del canto de las muestras para comprobar si el material se adaptaba correctamente a las imperfecciones presentes en el metal utilizado como substrato.

Sobre los substratos, con material sin curar, se realizaron ensayos de mojabilidad, mediante medida del ángulo de contacto de una gota de la mezcla depositada en la superficie. El goniómetro empleado fue un *Ramé-Hart*, empleando 2 ml de mezcla en cada una de las 10 medidas realizadas por material.

3. RESULTADOS

En primer lugar es fundamental averiguar si la adición de GNP sobre la matriz epoxi da lugar a un cambio en la reología que dificulte la mojabilidad de los substratos, dado que si esto ocurriera, podría darse una peor unión entre ambos materiales y probablemente quedarían zonas mal mojadas que se traducirían en un incremento en la resistencia de contacto y en una pérdida de la eficiencia a la hora de disipar el calor desde el componente. Los ensayos realizados muestran como la adición de bajas concentraciones de grafeno dan lugar a gotas con un menor ángulo de contacto y, por tanto, a mezclas que mojarían mejor la superfície del material (Fig. 1). Mayores concentraciones de GNP, darían lugar a ángulos de contactos muy similares a los de la resina sin reforzar.

En las uniones curadas, se observaron superficies pulidas en SEM para ver si ese efecto observado se trasladaba en una buena unión entre el material de unión y las superficies, prestando especial atención a las zonas con imperfecciones del metal. La figura 2 muestra como la resina rellena las pequeñas cavidades existentes en la superficie del metal. Este aspecto se cumple tanto en materiales reforzados con baja cantidad de GNP (1 % en peso) como en los de mayor cantidad fabricados (10 % en peso).



Fig. 1. Ensayos de medida de ángulo de contacto sobre substrato de cobre de las mezclas de resina nanorreforzada con GNP



Fig. 2. Imágenes SEM de uniones curadas con resina epoxi reforzada con GNP

Se realizaron ensayos con cámara termográfica en los cuales la unión era calentada en su cara posterior y se monitorizaba el canto de la unión para ver la evolución de la temperatura con el tiempo. En la figura 3 se puede observar el montaje realizado.



Fig. 3. Esquema del montaje e imagen real del mismo durante el calentamiento de la muestra

En la figura 4 se incluyen dos ejemplos de la evolución de la temperatura con el tiempo, para tres contenidos diferentes de GNP. Se comprueba que contenidos bajos de GNP (1 % en peso), da lugar a una mayor diferencia entre los 3 puntos medidos (substrato inferior, zona del material de interfaz térmica y substrato superior). Esa diferencia se asocia con una peor transmisión del calor y, por tanto, se puede comprobar que una mayor adición de GNP incrementa la conductividad térmica del material y facilita la



transmisión del calor en la unión de ambos materiales, análogamente a lo que ocurriría si se unieran el material que genera el calor con el disipador, usando estos materiales.



Fig. 4. Evolución de la temperatura en las zonas inferior (Sp1), central (Sp2) y superior (Sp3) en materiales fabricados con: a) 1 % GNPs y b) 10% GNPs

4. CONCLUSIONES

- Se han fabricado, con éxito, materiales basados en matriz termoestable y GNP con diferentes concentraciones para su empleo como TIM. Se ha comprobado que la mojabilidad de la resina nanorreforzada sobre el substrato metálico sin tratar superficialmente es mejor para contenidos de hasta el 5 % en peso, y no empeora la de la resina con contenidos superiores. Además, las uniones fabricadas muestran que las mezclas obtenidas son capaces de rellenar los huecos o imperfecciones presentes en la superficie metálica, por lo que la resistencia térmica de contacto en las uniones no debería incrementarse.
- Se han realizado estudios mediante termografía de las diferentes uniones con objeto de evaluar la conductividad térmica así como la transferencia de calor, demostrando que mayores contenidos de GNP mejoran dichas propiedades.



 Una vez observadas algunas de las principales propiedades determinantes para un material empleado como TIM, parece que las matrices nanorreforzadas con GNP pueden tener aplicación en dicho sector. Además, los métodos empleados para la dispersión evitan el empleo de disolventes orgánicos incómodos para su empleo a nivel industrial.

AGRADECIMIENTOS

Los autores quieren agradecer la financiación del Ministerio de Economía y Competitividad (Proyecto MAT2013-46695-C3-1-R) y de la CAM (MULTIMAT-CHALLENGE S2013/MIT-2862).

REFERENCIAS

- 1. GWINN JP, WEBB RL. (2003) Performance and testing of thermal interface materials. *Microelectronics J*, 34, pp. 215–22.
- 2. YU H, LI L, ZHANG Y. (2012) Silver nanoparticle-based thermal interface materials with ultra-low thermal resistance for power electronics applications. Scripta Materialia, 66.
- OTIABA KC, EKERE NN, BHATTI RS, MALLIK S, ALAM MO, AMALU EH. (2011) Thermal interface materials for automotive electronic control unit: Trends, technology and R&D challenges. *Microelectronic reliability*, 51, pp 2031–43.
- PROLONGO S.G, MORICHE R, JIMÉNEZ-SUÁREZ A, SÁNCHEZ M, UREÑA A. (2014). Epoxy adhesives modified with graphene for thermal interface materials. *The Journal of Adhesion*, 90, pp 835-847.



Multifunctional façades of reduced thickness for fast and cost-effective retrofitting

Marta Redondo-Ruiz, Jon Martinez, <u>Luis Alfonso Pineda</u> Advance Composite Fibers

ABSTRACT

MF-RETROFIT is an ambitious project aiming in the development of multifunctional façades by employing innovative technologies realized through nanotechnology that can improve all aspects of an exterior façade panel, while significantly reducing weight and thickness, installation time and increasing length of life. These façades aim to improve thermal and acoustic insulation, provide protection from fire, offer self-cleaning properties through photocatalytic layers, humidity control and moisture as well as provide a structurally stable exterior walling. All of the above solutions, together in one product, will reduce building heating and cooling demand. At the moment, currently available solutions offering similar benefits are too bulky and heavy however.

PALABRAS CLAVE: Multilayer, Multifunctional, Photocatalysis, Intumescent, Fibre Reinforced Polymers, PCM, Geopolymer

1. INTRODUCTION

Façade systems are considered to be the market leaders for many years. However, as new standards and legislations push for more efficient systems and at the same time advancements in science and technology – mainly nanotechnology – open new horizons, the traditional façade systems seems to be anachronistic and obsolete. Specifically, the problems that the existing systems present are:

Existing façade materials present high Carbon footprint: At present, the building sector contributes largely in the global environmental load of human activities: for instance, around 40% of the total energy consumption in Europe corresponds to this sector. Thus, it represents a major target for improvement, and is generally addressed by most environmental policies. The existing façade systems target in the reduction of energy consumption from users of buildings by providing adequate thermal insulation that leads to reduction of energy losses. However, at the same time due to the fact that the materials that are utilized for the fabrication of the panels are considered to be of high energy intense, the existing façade systems are considered to be high energy embodied construction components. So, a clear need for production of façade systems by utilization of "greener" materials is evident.

Size and weight of existing façade systems: The existing façade systems follow the rule that the insulation efficacy of the system depends primarily on the insulation product thickness [1]. Thus, in order to achieve efficient thermal insulation façade of high thickness are used. It should be mentioned that such massive and weight construction components not only has far-reaching consequences for the building itself



but also other side effects such as the high cost of transportation of the systems and long installation times [2].

Lack of multi-functionality: It should me mentioned that the density of the insulation material is one of the key factors for the properties control. Low density results in good thermal insulation properties while high density usually attributes good heat accumulation, good noise protection and good load rating. However, advancements in nano-technology allow the incorporation of suitable nano-materials for production of composite materials that will present multi-functionality in terms of enhancement of existing properties (thermal, acoustic insulation, mechanical properties, moisture control, lightweight) as well as in addition of new ones like the self-cleaning character, photocatalytic degradation of air pollutants, enhanced fire protection etc.

In order to fabricate façades that will not only be thinner but will also provide a series functionalities, a multifunctional layer approach is optimal. A schematic representation of the Multifunctional panel is depicted in the Figure 1. The MF-Retrofit project presents a two component prefabricated panel system to be easily integrated in existing buildings for renovation purposes. The first component will be consisted of three layers.

The anchored laver is the foundation of the panel, compressed against the outer wall, covering all defects and protrusions and offering a first layer of insulation. It will be fabricated by molded polyurethane rigid foam, reinforced by cellular nanofibers. The polyurethane foam will be produced from biomass, reducing cost and dependency on petroleum products, while the nanofiber reinforcement will be conducted with aims to improving fire resistance and mechanical characteristics. The main insulation layer of the façade will be comprised from clay aerogels, allowing for excellent thermal and acoustic insulation. Encapsulated nano-PCMs will be incorporated in order to further enhance the thermal insulation capacity. This layer will also provide acoustic insulation, and a tertiary level of fire protection for the panel system. The third layer (durable layer) will be developed utilizing either fibre-reinforced polymers or lightweight geopolymers. This layer will protect the inside layers from humidity, and offer the necessary mechanical properties of the component. The air gap will have the role of ventilation in order to control humidity. Furthermore it serves to prevent condensation problems while ventilated panel orientation can serve to further homogenize building temperature. The second component will consist of two layers and a surface coating.

The <u>external layer</u> will be fabricated either by lightweight geopolymers or reinforced polymer. Nanoparticles will be incorporated in order to confer flame retardancy besides the required mechanical stability. The <u>intumescent layer</u> will be a composite material of latex matrix reinforced by various nanoparticles. The main purpose of the layer will be the fire protection of the internal component as well as anti-corrosion properties. Finally, the <u>surface coating</u> applied both by paint or sprays, will give the final aesthetics of the panel and at the same time photocatalytic properties - based on TiO₂ nanoparticles - such as photo-induced self-cleaning character and pollutants degradation.

Apart from adherence to standards, a number of properties need to be optimized, in order to provide a next generation solution to exterior wall covering. These objectives will be justified by theoretical simulations, accurate characterizations and an LCA approach.





Figure 1. MF-RETROFIT multifunctional panel

2. MULTIFUNCTIONAL FACADE: LAYER BY LAYER APPROACH

2.1 The anchored layer

The anchored layer covers any defect on the wall exterior and provides a flat surface for the insulation layer.

Polyurethane rigid foams are widely used as insulation and structural materials for construction, transportation, decoration, and appliances [3]. These cellular materials are made by reacting polyols with polyisocyanates with the proper amount of catalysts, additives, and blowing agents. As a cross-linked material, the rigidity of polyurethane foams is closely associated with the formation of cross-linked structures and urea linkages. In general, preparation of highly cross-linked polyurethane material requires a reactive polyol that has a relatively high hydroxyl number ranging from 200 to 800 mg KOH/g and high functionality. Typical commercially available polyether polyols that are used for making rigid polyurethane foams are derived from non-renewable feedstock. Natural oils, including oil from soybeans, have favorable characteristics when processed into polyols. Currently, polyols from natural oil are commercially available and close to the prices of petroleum-based polyols.

Development of polyurethane is accomplished using deacids and polyalcohols from renewable sources: terephthalic acid (glucose, biomass), adipic acid (sugar and red beets), and succinic acid (rhubarb, tomato). Ethanol, 1,3-propandiol, and glycerin will be receibed from glucose and fatty acids. The integration of PCM's is being conducted as well (Figure 2).

2.2 Insulation layer

Clay aerogel nanomaterials will provide high insulating properties on the basis of the low density porous structure, long-lasting insulating performance, and fire resistance properties. These products are expected to overcome limitations of current opaque insulating layers concerning efficiency and thickness by developing clay aerogel nanocomposites displaying thermal coefficients lower than 0.012 W/mK, thus allowing insulating layers 3 to 4 times thinner than conventional ones.

These factors lend to a highly value-added design. The environmental factors associated with common insulation materials should be considered as their production and installation can be hazardous [4]. In comparison, the clay aerogel is safe to create and install. Furthermore, the amount of actual material used in insulating a home or building would be significantly less (as the panels are only 4% solid by volume). The processing steps are also minimal, requiring the mixing of the clay powder, polyvinyl alcohol, and water followed by freeze drying the solution in the same manner used for freeze drying



foods and beverages. Because the clay-polymer aerogel consists of 96% air, 2% clay, and 2% polymer by volume, it is extremely lightweight $(0.01 - 0.1 \text{ g cm}^{-3})$.



Figure 2. Process employed for the integration of PCM's and flame retardant in polyurethane

Na-MMT is the clay source, reinforced with PVA, cellulose fibers and casein. The silica aerogel is produced with rice husk as raw material, with TEOS, TMCS as sililating agents and reinforced with sepiolite, and porcine gelatin. PCM's will be mechanically incorporated.

2.3 Durable/external layer

Geopolymers and fiber reinforced plastics (FRP) are the materials of choice for the durable and external layers, respectively. While these two layers share the mechanical and structural function, their desired properties differ significantly. The durable layer emphasizes on moisture control and anti-corrosion while the external focuses on fire protection. Furthermore, the insulating properties of the durable layer are also important with relevance to synergistic action with the anchoring and main insulating layer. Therefore, the appropriate choice is nanofiber reinforce polymers (FRP) for the durable layer and geopolymeric materials for the external layer. Even though geopolymers present stronger insulating characteristics, FRP provide improved moisture control.

Geopolymers will be produced using fly ash as raw material, reinforced with fibers and/or grid. The reaction is activated through NaOH/KOH and H2O2-silica fume are used as pore forming agents. Silica fume is dispersed in fly ash by High Energy Ball Milling (HEBM). FRP are fabricated with the hand lay-up process, reinforced by glass and carbon fibers, as well as inorganic nanoparticles dispersions, mainly for fire resistance enhancement.

Benefits of FRP materials in the external layer can be light weight, high strength, easy to shape possibility of integrating a new function, corrosion resistance, durability, and cost savings.

2.4 Intumescent coating

The intumescent fire protection coating is usually part of a complex, multi-layer coating system starting from the preparative treatment of the substrate, a primer is applied (epoxy, anticorrosion etc), the fire protection intumescent is sprayed and finally, depending on the environment, a protective top seal may be added. The formulation of the intumescent solution relies on latex, plus the following substances in powder form: titanium dioxide, melamine, ammonium polyphosphate and pentaerythritol. Additionally, fillers are employed to manipulate the properties of the coating, as well as



shelf life and rheological behavior.

Intumescent fire protection coatings in façade panels require an insulation layer since the fire protection system has a delayed activation. During this period of time, large amounts of heat are transmitted, before the coating foam is formed. Control of this delay or mitigation of its effect is key to successful intumescent fire protection. Generally, most intumescent react when the substrate reaches 250° C, which corresponds to an atmosphere temperature of 800° C. Once the intumescent reacts, the rate at which the substrates heats up drops greatly – that's how the fire protection system works: It protects the substrate from structural failure by decreasing the rate at which it heats up. Research is required to effectively apply intumescent coatings to façade panels, focusing on appropriate substrate type and preparation, timer and resilience against environmental effects such as rain and humidity. Furthermore, development of an insulating porous system such as aerogels, will allow for the dual function of intumescent coating and insulation layer simultaneously [5].

2.5 Photocatalytic layer

Different synthetic methods and approaches have been considered for the doping mechanism, to be the appropriate ones but there are a number of factors that could impact the large scale production of them [6]. The chemical composition of TiO_2 is altered by the doping which is achieved either by replacing the metal (Ti_4^+) or the nonmetal (O_2). Thereby different elements have been doped into TiO₂ metals such as W, V, Ce, Zr, Fe, and Cu as well as non-metals such as B, C, N, F, S, Cl, and Br. The most used preparation methods can be divided into three categories: wet chemistry, high-temperature treatment, and ion implantation. This project proposes the high energy ball milling in order to produce photocatalytic TiO₂ powder. By using mechanical milling it will be possible to produce doped nanoparticles having energy band gap lower than 2.3 eV. Some key properties have to be achieved like specific size, density and composition [7]. For a more effective use of TiO_2 , it should absorb visible light, which constitutes approximately 46% of the total incident solar energy. This could be achieved through appropriate doping of TiO2 nanoparticles [8] subsequently; the energy band gap has to be decreased down to the value of 2.3 eV which corresponds to the wavelength of ~550 nm (green-yellow light).

3. Phase Changing Materials (PCMs)

PCMs have been widely used in latent heat thermal storage systems for heat pumps, solar engineering, and spacecraft thermal control applications. The uses of PCMs for heating and cooling applications for buildings have been investigated within the past decade. There are large numbers of PCMs that melt and solidify at a wide range of temperatures, making them attractive in a number of applications [9].

Solid–liquid transitions have proved to be economically attractive for use in thermal energy storage systems. PCMs themselves cannot be used as heat transfer medium. A separate heat transfer medium must be employed with heat exchanger in between to transfer energy from the source to the PCM and from PCM to the load. The heat exchanger to be used has to be designed specially, in view of the low thermal diffusivity of PCMs in general.

PCMs can have a significant impact on indoor temperature during both summer and winter. According to published research [10], changes in temperature vary depending on the type of PCM employed, as well as the encapsulation method and various other parameters; however optimized PCM systems can offer temperature increase or decreases ranging from one 1° C to 3° C [11].



Commercial PCM were reinforced with CNT and grapheme oxide. The incorporation of PCM is investigated in the anchoring and main insulation layers through the development of associated models.

The effect of the resulting nano-modified PCM is investigated by structural and thermal characterization. PCM thermal conductivity increases with % loading of CNT.

3. DISCUSSION & CONCLUSIONS

This study focused on the multifunctional façade systems. There are also other important aspects, such as mechanical resistance and stability, safety in case of fire and in use, hygiene, health and local requirements, as well as legal issues, which are considered within MF-Retrofit project execution.

Directive 2010/31/EU states that minimum requirements for the energy performance of buildings and building elements should be set with a view to achieving the cost-optimal balance between the investments involved and the energy costs saved throughout the lifecycle of the building.

It is important to remark that each layer include the used or development of a new material o method of processing. Advances in both market and scientific field will be obtained during the course of this project.

ACKNOWLEDMENTS

The research leading to these results has received funding from the European Union's Seventh Framework Programme (FP7/2007-2013) under grant agreement n° 609345 **REFERENCES**

- 1. DRAKOPOULOS, P. (2008). Thermal insulation facade systems: Optimal energy savings, better investment practices. SB08MED
- 2. ROSSI, M. (2011). Innovative Facades Lightweight and Thin Systems with High Inertia for the Thermal Comfort Application in Office Buildings in Southern Europe. *Journal of Green Building. 6, pp. 107-121.*
- 3. CORREIA DIOGO, A. (2015) Polymers in Building and Construction. Materials for *Construction and Civil Engineering. pp. 447-499.*
- 4. Z. MA, ET AL (2012) Existing building retrofits: Methodology and state-of-the-art, Energy Buildings.
- 5. <u>http://www.cefic-efra.com/index.php/en/thermal-insulation</u>.
- 6. ZHANG, H. HUANG, Y. ZHANG, H.L.W. CHAN, L. ZHOU (2007) "Highly ordered nanoporous TiO2 and its photocatalytic properties", *Electrochemistry Communications 9, pp 2854–2858*
- 7. J. H. JHO, D. H. KIM, S-J. KIM, K. S. LEE, (2011) Synthesis and photocatalytic property of a mixture of anatase. Carbonaceous nanomaterials for the enhancement of TiO2 photocatalysis, Rowan Leary, Aidan Westwood, *Carbon 49* 741–772.
- 8. ZHOU, D. ZHAO, C.Y. TIAN, Y. (2012). Review on thermal energy storage with phase change materials (PCMs) in building applications. *Applied Energy*. 92. pp. 593-605.
- 9. EVOLA, G. MARLETTA, L. SICURELLA, F. (2013). A methodology for investigating the effectiveness of PCM wallboards for summer termal confort in buildings. *Building and Environment. 59. pp. 517-527*.
- 10. ZHOU. G, ZHANG. Y, LIN. K, XIAO. W (2008). Thermal analysis of a direct-gain room with shape-stabilized PCM plates. *Renewable Energy.* 33. pp. 1228-1236.
- 11. http://eurex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2010:153:0013:0035:E N:PDF



Posibles sinergias en la adición simultánea de CNT y GNP en matrices epoxi con propósitos multifuncionales

A. Jiménez-Suárez, M. Campo, R. Moriche, S.G. Prolongo, M. Sánchez, A. Ureña Departamento de Matemática Aplicada, Ciencia e Ingeniería de Materiales y Tecnología Electrónica, Universidad Rey Juan Carlos, Móstoles, España. alberto.jimenez.suarez@urjc.es

RESUMEN

La adición de nanorrefuerzos en matrices poliméricas da lugar a la modificación de varias de sus propiedades, entre ellas, las mecánicas, eléctricas y térmicas. La naturaleza y morfología del nanorrefuerzo afectan notablemente a dicha modificación por lo que cada uno de ellos, en concentraciones diferentes, resulta más interesante para la mejora de determinadas propiedades,. Este aspecto es trasladable también a la complejidad del procesado, dado que la concentración y morfología afectan sensiblemente a la viscosidad, efectos de filtrado, etc. La adición combinada de varios tipos de nanorrefuerzos, puede dar lugar a efectos sinérgicos o impedimentos entre ellos. Se ha comprobado que determinadas propiedades pueden mejorarse por la adición simultánea de GNPs y CNTs, sin embargo, también se ha observado que existen efectos contrarios en los cuales los beneficios aportados por algunos de estos nanorrefuerzos por separado, no se encuentran en la adición combinada.

PALABRAS CLAVE: GNP, CNT, propiedades térmicas, propiedades eléctricas

1. INTRODUCCIÓN

El empleo de materiales compuestos basados en resinas termoestables está ampliamente extendido, con procesos de fabricación altamente desarrollados. Sin embargo, el empleo de estas matrices lleva asociado una baja conductividad térmica y eléctrica, dada la naturaleza polimérica de las mismas. La adición de nanoestructuras de carbono como las nanofibras, nanotubos (CNTs) o nanopartículas de grafeno (GNPs); logra modificar estas propiedades junto con algunas mecánicas [1].

La conductividad eléctrica puede incrementarse en varios órdenes de magnitud mediante la adición de CNTs o GNPs, sin embargo, la concentración necesaria para cada una de estas nanopartículas es diferente. Así, el umbral de percolación en CNTs comerciales de pared múltiple, puede situarse por debajo del 0,1 % en peso [2], mientras que en el caso de los GNPs, es necesaria una cantidad mayor (2-5 % en peso) incluso cuando el tamaño lateral de la nanopartícula es grande [3]. Esta diferencia radica fundamentalmente en la morfología del nanorrefuerzo, siendo la fibrilar mucho más interesante a la hora de crear caminos conductores en el seno de la matriz polimérica.



Por otro lado, la conductividad térmica de la matriz, se ve más influida por la adición de GNPs en concentraciones entre el 5 y 10 % en peso, mientras que la adición de CNTs en concentraciones de hasta el 0,5 % en peso no da lugar a incrementos tan acusados en dicha propiedad. Por este motivo, el GNP es más investigado actualmente para conseguir adhesivos conductores térmicos o materiales para interfaz térmica, en otros [4]. Sin embargo, su capacidad para reforzar mecánicamente o para conducir eléctricamente, de manera simultánea, puede ser más complejo.

La adición de ambos tipos de nananorrefuerzos en matrices poliméricas, da lugar a cambios en las propiedades de las mismas que pueden limitar su aptitud para su fabricación por métodos convencionales (vertido en molde abierto, rutas húmedas para impregnar fibra, aplicación en sustratos como adhesivos o cómo pinturas multifuncionales). Así, la reología de las mezclas y, en particular su viscosidad, se ve muy afectada por la adición de los nanorrefuerzos [5], siendo nuevamente el efecto distinto para CNTs y GNPs y, por lo tanto, distintas las limitaciones en las concentraciones admisibles de cada uno de ellos. Así, concentraciones por encima del 0,3 % en peso de CNTs dificultan la extracción del aire ocluido y la infiltración de tejidos si se utiliza para impregnar materiales compuestos. Sin embargo, concentraciones de hasta el 10 % en peso, dan lugar a incrementos de viscosidad aceptables para su empleo en fabricación.

La adición combinada de ambos tipos de nanoestructuras de carbono, podría permitir rebajar la concentración de CNTs para mantener los parámetros de la resina en valores aceptables para la fabricación pero suficientes para incrementar la conductividad eléctrica, mientras que el grafeno podría aportar, en concentraciones razonables, la conductividad térmica que el CNT no confiere a la matriz. Además, habría que evaluar sin la adición de ambos nanorrefuerzos ofrece algún efecto sinérgico o si, por el contrario, presenta algún tipo de inconveniente por impedimentos entre ambas nanoestructuras.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1 Materiales

Los materiales compuestos nanorreforzados se fabricaron con resina epoxi de grado aeronáutico, añadiendo CNTs y GNPs como nanorrefuerzos.

La resina epoxi es una formulación comercial bicomponente con aditivos para reducir su viscosidad y facilitar su empleo en procesos de vía húmeda de impregnado de tejidos. Se comercializa por *Huntsman* bajo el nombre de LY556 y XB3473, para la parte del monómero y endurecedor, respectivamente.

Los CNTs empleados son nanotubos de pared múltiple de calidad industrial, puesto que se pretende que la investigación tenga una aplicación, por coste y metodología, lo más sencilla posible de trasladar al sector industrial. El proveedor ha sido *Nanocyl* y son comercializados bajo el nombre de NC7000. Las GNPs empleadas no están funcionalizadas y fueron comercializadas por *XGScience* bajo el nombre comercial de M25.


Los materiales fabricados están basados en matrices nanorreforzadas con CNTs, GNPs y combinaciones de ambos. Las concentraciones y nomenclatura empleada se muestra en la tabla 1.

NOMBRE	GRAFENO	CNTs	NOMBRE	GRAFENO	CNTs
	(% en peso)	(% en peso)		(% en peso)	(% en peso)
LY0,1CNT	0,0	0,1	LY5GNP	5,0	0,0
LY0,3CNT	0,0	0,3	LY8GNP	8,0	0,0
LY0,5CNT	0,0	0,5	LY4GNP0,1CNT	4,0	0,1
LY2GNP	2,0	0,0	LY4GNP0,3CNT	4,0	0,3
LY3GNP	3,0	0,0	LY4GNP0,5CNT	4,0	0,5

Tabla 1. Materiales fabricados

2.2 Fabricación del material compuestos nanorreforzado

La fabricación de los materiales compuestos nanorreforzados consta básicamente de 3 etapas: dispersión, desgasificación y curado en molde abierto. Todas estas etapas tienen una gran influencia sobre las propiedades del material compuesto final y, por lo tanto, se mantuvieron constantes para todos los materiales con el fin de evitar variaciones en las propiedades inducidas por el proceso de fabricación que pudieran dificultar el análisis de la influencia de la adición de nanorrefuerzos.

La dispersión se realizó siguiendo un proceso que combina la agitación de alta energía con disco *cowless* y el calandrado. La primera etapa del proceso se realiza sobre la mezcla de resina con CNTs puesto que se ha comprobado que este método no resulta positivo en la dispersión de GNPs, ocasionando un efecto de enrollamiento de las láminas. Posteriormente se añaden las GNPs sobre dicha mezcla de CNTs y resina, sobre la que se realiza una dispersión mediante calandrado de ambos nanorrefuerzos en la matriz. Este proceso se ha demostrado efectivo para la dispersión de nanotubos así como para conseguir una desagregación y estiramiento de las GNPs, lo cual resulta beneficioso desde el punto de vista de las propiedades.

Finalmente, las mezclas fueron desgasificadas en vacío como paso previo a la mezcla con el agente entrecruzante y el vertido en molde abierto. El curado realizado fue un ciclo isotermo durante 8 horas a 140 °C.

2.3 Caracterización

Los materiales fueron caracterizados, fundamentalmente, para evaluar la mejora en las propiedades eléctricas y térmicas, así se realizaron ensayos para evaluar la resistividad eléctrica, conductividad térmica y ensayos dinámicos termomecánicos (DMTA).

El ensayo de DMTA se llevó a cabo en equipo de *TA Instruments*, modelo Q800, con una velocidad de calentamiento de 2 °C/min de 25 a 250 °C y con una frecuencia de 1 Hz y una amplitud del 1 % de deformación. De este ensayo se obtiene la temperatura de transición vítrea (T_g) y el módulo de almacenamiento tanto en estado vítreo como elastomérico.



Por otro lado se hicieron ensayos de conductividad eléctrica por el método de cuatro puntas, mediante un dispositivo que permite asegurar buen contacto a lo largo de toda la superficie de la probeta ejerciendo cierta presión y una fuente medidora de *Keithley*. Se midieron intensidades al aplicar voltajes entre 0 y 25 V, y se obtuvieron las curvas I-R. A partir de estas curvas, según la ley de Ohm y la geometría de las muestras, se puede obtener la resistividad de los materiales y la conductividad como su inversa.

Finalmente, la conductividad térmica se obtuvo mediante ensayos de difusividad térmica y capacidad calorífica. A partir de estos datos se obtuvieron las conductividades térmicas de los diferentes materiales.

3. RESULTADOS

La conductividad eléctrica de los materiales reforzados con ambos tipos de nanoestructuras de carbono muestra una tendencia similar, con un umbral de percolación marcado y una estabilización a un valor asintótico posterior (Fig. 1). Se puede observar, que con independencia de que los contenidos trabajados sean diferentes, la conductividad alcanzada con los CNTs es superior a la alcanzada con GNPs. Por otra parte, se comprueba que la adición de ambos nanorrefuerzos no logra mejorar los valores obtenidos por la adición únicamente de CNTs y, por tanto, cuando el objetivo sea únicamente mejorar la conductividad eléctrica, parece lógico añadir solamente este tipo de nanorrefuerzos, evitando la adición de GNPs.



Fig. 1. Conductividad eléctrica de materiales compuestos nanorreforzados con a) CNTs b) GNPs c) combinación de ambos



El estudio de la conductividad térmica revela un comportamiento contrario, siendo la adición de GNPs la que incrementa principalmente esta propiedad, mientras que los CNTs no causan un aumento tan considerable. Sin embargo, la incorporación de CNTs a los materiales conteniendo GNPs, causa un descenso de la conductividad térmica, fenómeno que sólo podría ser explicado por una interrupción de los mecanismos de conducción térmica de los materiales conteniendo GNPs. Es posible que la mala intercara presente en los materiales con GNPs, localice parte los CNTs y estas aglomeraciones impidan la correcta conducción. No obstante esta hipótesis debe contrastarse con nuevos ensayos.



Fig. 2. Conductividad térmica de los materiales compuestos nanorreforzados

Por otro lado, se recogen en la tabla 2, los resultados de E' en estado elastomérico y vítreo, así como de la T_g . Aunque pequeño, todos los materiales que hacen uso combinado de ambos tipos de nanorrefuerzos, sufren un incremento con respecto a la T_g de la resina y, lo que es más importante, con respecto a los respectivos compuestos nanorrefozados con uno de los dos tipos de nanoestructura. Por otra parte, la adición de nanoestructuras incrementa ligeramente el módulo de almacenamiento a temperatura ambiente, mientra que en estado elastomérico, el incremento se produce con la adición de grafeno y, especialmente, con la adición combinada de los dos nanorrefuerzos. Esta mejoría, junto con el mayor incremento en la T_g , puede estar relacionada con un bloqueo más eficiente del movimiento relativo entre las cadenas, en particular, al sobrepasar la temperatura de transición vítrea. Por este motivo, la adición combinada parece tener un efecto sinérgico en la mejora del módulo de almacenamiento, probablemente porque los nanotubos de carbono puedan colocarse en las intercaras mejorando este aspecto negativo, observado previamente en materiales compuestos nanorreforzados con grafeno [2].



NOMBRE	E'-30 °C	E'-200 °C	Tg	NOMBRE	E'-30 °C	E'-200 °C	Tg
	(GPa)	(GPa)	(°Č)		(GPa)	(GPa)	(°Č)
RESINA	2.1	21.3	170.3	LY5GNP	2.3	22.8	169.8
LY0,1CNT	2.3	21.0	169.1	LY4GNP0,1CNT	2.2	28.8	172.0
LY0,3CNT	2.3	20.5	170.1	LY4GNP0,3CNT	2.4	28.7	173.4
LY0,5CNT	2.3	18.7	171.2	LY4GNP0,5CNT	2.4	34.4	172.5

Tabla 2. Resultados DMTA

4. CONCLUSIONES

- La adición de CNTs en la resina epoxi da lugar a un incremento de la conductividad eléctrica mayor que el alcanzado con la adición GNPs con los contenidos máximos de cada uno de ellos para evitar problemas durante la fabricación. Sin embargo, la adición de GNPs tiene un mayor efecto sobre la conductividad térmica que los CNTs.
- La adición de mayores contenidos de CNTs tiene un efecto negativo sobre la conductividad térmica de los materiales, mientras que la adición de GNPs no parece afectar a la conductividad eléctrica alcanzada por la adición de CNTs. De esta manera, se observa un ligero efecto perjudicial de un nanorrefuerzo sobre otro en la conductividad térmica y una complementariedad en la conductividad eléctrica. La optimización de los contenidos, permitiría alcanzar propiedades interesantes en ambos parámetros.
- Los resultados de DMTA parecen dar lugar a un efecto sinérgico entre los GNPs y los CNTs, dando lugar a un mayor incremento en el módulo de almacenamiento en estado elastomérico.

AGRADECIMIENTOS

Los autores quieren agradecer la financiación del Ministerio de Economía y Competitividad (Proyecto MAT2013-46695-C3-1-R) y de la CAM (MULTIMAT-CHALLENGE S2013/MIT-2862).

REFERENCIAS

- 1. PANDEY G, THOSTENSON E.T. (2012). Carbon nanotube-based multifunctional polymer nanocomposites. *Polymer Reviews*, 52, pp 355-416.
- 2. BAUHOFER W, KOVACS J.Z. (2009). A review and analysis of electrical percolation in carbon nanotube polymer composites. *Composites Science and Technology*, 69, pp 1486-1498.
- 3. PROLONGO S.G, MORICHE R, JIMÉNEZ-SUÁREZ A, SÁNCHEZ M, UREÑA A. (2014). Advantages and disadvantages of the addition of graphene nanoplatelets to epoxy resins. *European Polymer Journal*. 61, pp 206-214.
- PROLONGO S.G, MORICHE R, JIMÉNEZ-SUÁREZ A, SÁNCHEZ M, UREÑA A. (2014). Epoxy adhesives modified with graphene for thermal interface materials. *The Journal of Adhesion*, 90 pp. 835-847.
- JIMÉNEZ-SUÁREZ A, CAMPO M, SÁNCHEZ M, ROMÓN C, UREÑA A. (2012). Influence of the functionalization of carbon nanotubes on calendaring dispersion effectiveness in a low viscosity resin for VARIM processes. *Composites Part B: Engineering*, 43, pp. 3482-3490.



Efecto del óxido de grafeno en la mejora de resistencia a la delaminación de materiales compuestos de fibra de carbono-epoxi

<u>G, Ramos-Fernández</u>, M, Muñoz, J,C. García, I. Rodriguez-Pastor, I. Martín-Gullón

¹Department of Chemical Engineering, University of Alicante <u>gloria.ramos@ua.es</u>

RESUMEN

Las aplicaciones de los materiales compuestos reforzados con fibra de carbono son cada vez mayores. Sus propiedades mecánicas superiores y el bajo peso, sumados a su resistencia química y ambiental, lo hacen un material ideal para muchas aplicaciones estructurales. Además el proceso de infusión a vacío es un método de procesamiento de materiales en continuo crecimiento ya que tiene la capacidad de producir productos más ligeros, reducir los costes de producción así como el desarrollo de estructuras de gran tamaño y diversidad de formas. Las excelentes propiedades de tracción en el plano que poseen estos materiales reforzados con fibras pueden alcanzarse usando distintas arquitecturas de fibra. Sin embargo, la matriz presenta un valor de tenacidad bajo, y esta es la responsable de controlar las propiedades interlaminares del compuesto. Como consecuencia, los principales problemas en este tipo de materiales compuestos son a menudo el resultado de un fallo en la delaminación. Por lo tanto la limitación de la probabilidad del fallo por delaminación es de gran interés y el tema central de esta investigación.

En este estudio se usó óxido de grafeno (GO), el cual se dispersó en una resina epoxi para mejorar las limitaciones existentes asociadas a propiedades de materiales compuestos de matriz dominante. Se prepararon laminados, mediante infusión a vacío, con varias arquitecturas de fibra y con resina epoxi con un contenido en óxido de grafeno entre 0.1 y 1.0% en peso. El factor más importante a tener en cuenta en el proceso de infusión es desarrollar un GO que se encuentre muy bien disperso en la resina permitiendo así la difusión del nanocompuesto entre las capas de fibra, así como el efecto del GO en la cinética de curado de la resina. Para caracterizar los laminados unidireccionales se usó el Modo I de tenacidad a la fractura interlaminar obteniéndose una mejora de un 38% en la energía de fractura requerida para iniciar la fractura. El efecto de la adición de GO con diferente química superficial también es notable.

PALABRAS CLAVE: Delaminación, Óxido de Grafeno, Infusión.



1. INTRODUCCIÓN

Los materiales compuestos de matriz polimérica con fibra de carbono, tienen su origen en los años 60, aunque no alcanzaron un gran desarrollo como material estructural hasta los años 80. La principal fuerza promotora de desarrollo de estos materiales fue la industria aeronáutica relacionada con la defensa, seguida de la industria de artículos deportivos. En la actualidad estos materiales se usan en muy diversas áreas, como la industria de generación de energía, ingeniería civil, transporte aéreo y marítimo y aplicaciones médicas. Si bien las propiedades de tracción en el plano de las fibras de los materiales compuestos es excelente, las propiedades de la matriz en la que están embebidas estas fibras (habitualmente, resinas epoxi) presentan baja tenacidad de fractura y fatiga, siendo estas las encargadas de controlar las propiedades interlaminares del compuesto. Por consiguiente, estas deficiencias limitan el uso de materiales compuestos para determinadas aplicaciones, siendo uno de los principales problemas que aparecen en ellos el fallo por delaminación.

Con el fin de mejorar estas deficiencias se están desarrollando matrices de resina epoxi multifuncionales, adicionando aditivos tales como nanoparticulas de sílice [1], copolimeros, nanofibras de carbono [2-4] y nanotubos de carbono[5] formando así un compuesto matriz-nanocarga-fibra de tres fases.

En este estudio se ha usado óxido de grafeno (GO) dispersado en una resina epoxi y posteriormente infusionado a vacío sobre varias arquitecturas de fibra de matriz dominante con objeto de evaluar la eficiencia del GO, variando el contenido en óxido de grafeno en la resina.

Después de la preparación del material, se realizaron diversos ensayos mecánicos y caracterización por SEM para analizar la influencia de la adición de GO.

2. EXPERIMENTAL

2.1 Materiales

En este trabajo se ha usado una resina epoxi de baja viscosidad (Resolthech 1800/1805, Eguilles, France). La resina se mezcló con el endurecedor adecuado en una relación 100:17 en masa.

El tejido de fibra de carbono usado fue un tejido unidireccional suministrado por Hexcel Inc. Las fibras tienen un diámetro aproximado de $7\mu m$ con un módulo de tracción y resistencia de 240 y 4GPa respectivamente.

El óxido de grafeno utilizado (Figura 1) se preparó a partir de grafito natural expandido (BNB 90, Timcal) siguiendo el método Hummers-Offemann[5].





Fig. 1. Imagen TEM óxido de grafeno

2.2 Preparación de muestras

El óxido de grafeno se dispersó en acetona mediante tratamiento con punta de ultrasonidos (30W de potencia, 1minuto ON-30 segundos OFF) a una concentración de 5 mg/ml. Cantidades adecuadas de esta suspensión se le añade a la resina epoxi para una concentración GO en epoxi deseada. Finalmente, se elimina la acetona mediante calentamiento a 60 °C durante 12 horas con agitación suave, para evaporar el grueso del disolvente lentamente. Seguidamente, la mezcla se introdujo en una estufa de vacío durante 12 horas más, para eliminar así los restos de disolvente que pudieran quedar más burbujas de aire ocluidas. Finalmente se añadió el endurecedor y se mezcló todo con agitación en baño de hielo.

Los laminados se prepararon mediante un proceso de infusión a vacío de la resina sobre la fibra de carbono. Investigaciones previas indican la presencia de un fenómenos de filtración[6] cuando se preparan laminados mediante la técnica de VARTM (semejante a infusión) para concentraciones de nanoestructuras superiores al 1% en peso. El presente trabajo emplea una resina de baja viscosidad con el fin de reducir el efecto negativo de este fenómeno. La infusión de la resina se hizo mediante vacío, una vez infusionada se procedió a un pre-curado de la misma a 40 °C durante 12 horas, seguidamente se desmoldeo y se curó a 60°C durante 15 horas seguido de un post curado durante 6 horas a 110 °C.

Para realizar los ensayos de delaminacion el tipo de probeta usado es el de la doble viga en voladizo, DCB (*double cantiléver beam*). Para inducir una grieta inicial, se incorpora una lámina de teflón en la mitad del panel de espesor 15 µm.

2.3 Caracterización de composites

Se realizaron distintos ensayos mecánicos estandarizados, de acuerdo con la norma ASTM, para la caracterización de materiales compuestos. La tenacidad a la fractura interlaminar, G_{Ic} se determinó usando el modo I de delaminación DCB. Inicialmente se aplicó una carga constante imponiendo una velocidad de desplazamiento de 3mm/min hasta lograr un tamaño de grieta inicial, que nos permite determinar la energía de tenacidad a la fractura inicial $G_{Ic-init}$, se continuo aplicando la carga y se fue registrando el crecimiento de la grieta con respecto a la carga aplicada. Para el cálculo de la tenacidad de fractura (1) se aplicó el método MBT (Modified Beam Theory).

$$G_I = \frac{3P\delta}{2b(a+|\Delta|)} \tag{1}$$



Donde *P* es la carga, δ el desplazamiento, *a* la longitud de la grieta, *b* el ancho de la probeta y Δ es un factor de que se determina experimentalmente representando la raíz cúbica de la flexibilidad $C^{1/3}$ en función de la longitud de la grieta *a*. La extrapolación de un ajuste lineal de los datos proporciona el valor de Δ como el punto de intersección con el eje de abscisas (Figura 2).



Figura 2. Método MBT (modified beam theory)

3. RESULTADOS

Cada uno de los ensayos DCB ha generado una curva carga-desplazamiento que, junto con los valores de longitud de grieta tomados en determinados instantes del ensayo, permite calcular la energía de fractura crítica en modo I de la probeta. En la figura 3 se muestra la energía de fractura crítica inicial para distintas concentraciones de óxido de grafeno, pudiéndose observar una mejora de un 38% en la energía de fractura inicial para una concentración de óxido de grafeno de un 0,2% en peso, con respecto a la masa de epoxi.



Figura 3. Energía de fractura crítica inicial

Como se puede observar en las imágenes de SEM de la figura 4 la superficie de fractura del material compuesto sin adicionar óxido de grafeno no se ha modificado, la superficie de la fibra aparece lisa tras el ensayo de delaminación, en cambio cuando se adiciona óxido de grafeno a la resina quedan restos de resina adheridos a la superficie de la fibra de carbono. Por tanto, la adición de óxido de grafeno mejora la adhesión de la resina a la superficie de las fibras y por consiguiente esta mayor unión interfacial facilita la transferencia de carga así como la capacidad del material compuesto para soportar cargas más altas sin deformarse plásticamente.





Figura. 4. Superficie de fractura de delaminación. A) Probeta con epoxi, B) Probeta con un 0,2% en peso de GO, C) Probeta con un 0,5% en peso de GO

4. CONCLUSIONES

La medida de la tenacidad de fractura mediante el modo I revela que la adición de óxido de grafeno a la matriz produce un aumento del 38 % en la energía de fractura requerida para iniciar dicha fractura. Este aumento es debido a la mejor adherencia de la matriz a las fibras de carbono como consecuencia de la adición de GO a la matriz el cual mejora la transferencia de la tensión en la interfase entre la fibra y la matriz.

5. REFERENCIAS

- [1] MANJUNATHA CM, SPRENGER S, TAYLOR AC, KINLOCH AJ. (2010). The tensile fatigue behavior of a glass-fiber reinforced plastic composite using a hybrid-toughened epoxy matrix. *Journal of Composite Materials*. 44(17) pp. 2095-109.
- [2] PALMERI MJ, PUTZ KW, RAMANATHAN T, BRINSON LC. (2011) Multiscale reinforcement of CFRPs using carbon nanofibers. *Composites Science and Technology*.71(2) pp.79-86.
- [3] IWAHORI Y, ISHIWATA S, SUMIZAWA T, ISHIKAWA T. (2005) Mechanical properties improvements in two-phase and three-phase composites using carbon nano-fiber dispersed resin. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing.36(10 SPEC. ISS.):1430-9.*
- [4] FENNER JS, DANIEL IM.(2015) Fracture Toughness and Impact Damage Resistance of Nanoreinforced Carbon/Epoxy Composites. *Conference Proceedings of the Society for Experimental Mechanics Series. pp. 173-80.*
- [5] GRIMMER CS, DHARAN CKH.(2010) Enhancement of delamination fatigue resistance in carbon nanotube reinforced glass fiber/polymer composites. *Composites Science and Technology*. 70(6) pp.901-8.
- [6] SADEGHIAN R, GANGIREDDY S, MINAIE B, HSIAO KT. (2006) Manufacturing carbon nanofibers toughened polyester/glass fiber composites using vacuum assisted resin transfer molding for enhancing the mode-I delamination resistance. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 37(10) pp.1787-95.





Efecto de la estructura y morfología del grafeno sobre las propiedades de nanocompuestos de resina epoxi

J.M. Vázquez Moreno¹, R. Verdejo¹, M.A. López-Manchado¹, C. Botas², P. Álvarez², P. Blanco², M. Granda², R. Menéndez²

Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros, ICTP-CSIC, Madrid Instituto Nacional del Carbón, INCAR-CSIC, Oviedo <u>chemavm78@gmail.com</u>

RESUMEN

En este trabajo, se ha estudiado el efecto de diferentes óxidos de grafito reducidos térmicamente (TRGOs) sobre las propiedades físicas y mecánicas de nanocompuestos poliméricos basados en una resina epoxi. El grafito natural se ha oxidado completamente mediante dos métodos de oxidación, Brodie (TRG-B) y Hummers modificado (TRG-H) y la posterior reducción térmica se ha realizado a diferentes temperaturas, 700, 1000 y 2000 °C. Se ha observado que el método Brodie genera un menor número de grupos funcionales oxigenados pero más estables que por el método de Hummers. Estos grupos funcionales se encuentran localizados preferentemente en los bordes de la lámina y son más difíciles de eliminar durante la reducción térmica, y en consecuencia de reconstruir la estructura de grafito pristínico. Además, se observaron importantes diferencias morfológicas entre ambos TRGOs. Mientras los TRGO-H reducidos a bajas temperaturas, 700 y 1000 °C, mostraban la estructura típica de grafeno orientado, los obtenidos por Brodie a las mismas temperaturas exhibían áreas con láminas tipo acordeón típicas de grafito expandido, Esto explica su mayor área superficial BET, de 570 m²/g frente a los 300 m²/g para el TRGO-H reducido a 1000 °C. Ambos TRGOs reducidos térmicamente a 2000 °C muestran la estructura típica de láminas de grafeno orientadas.

En su utilización como refuerzo de resinas epoxi, los grafenos obtenidos por el método de Brodie han resultado ser más efectivos ya que se dispersan más homogéneamente en la matriz polimérica lo que se reflejó en una significativa mejora de las propiedades mecánicas y eléctricas del material. Se obtuvo una red de percolación eléctrica al 2% en peso para ambos TRGOs, alcanzándose una conductividad de un orden de magnitud superior, 10⁻⁶ S/cm para el TRG-B reducido térmicamente a 2000 °C.

PALABRAS CLAVE: nanocomposites, epoxi, grafeno.



1. PARTE EXPERIMENTAL

Se utilizó un polvo de grafito natural suministrado por Sigma Aldrich (grado universal pureza del polvo ≤ 0.1 mm, 200 mesh, 99.9995%) como material de partida para la preparación de las láminas de grafeno. El contenido en carbono es alrededor del 99.9% en peso.

1.1. Preparación del óxido de grafito por el método de Hummers modificado

 H_2SO_4 concentrado (360 ml) se añaden a una mezcla de grafito (7.5 g) y NaNO₃ (7.5 g), y la mezcla se enfría a 0°C en un baño de hielo. Entonces, se añaden lentamente 45 g de KMnO₄ en pequeñas dosis para mantener la temperatura de reacción por debajo de los 20 °C. La disolución se calienta a 35 °C y se agita durante 3 horas. Posteriormente, se añade lentamente un 3% de H_2O_2 (1.5 L). La mezcla de reacción se mantiene en agitación por 30 min y finalmente, se centrifuga a 3700 rpm durante 30 min, decantándose el sobrenadante. El sólido resultante se lavó con 600 ml de agua y se centrifuga otra vez, repitiéndose este proceso las veces necesarias hasta que se alcanzaba un pH neutro¹.

1.2. Preparación del óxido de grafito por el método de Brodie

En este método, 200 ml de ácido nítrico fumante se añaden en un matraz con una camisa de refrigeración y se enfría a 0 °C en un baño criostato. Se añaden 10 g de grafito dentro del matraz y por último, se incorporan 80 g de clorato potásico lentamente durante 1 hora, manteniéndose la mezcla en agitación durante 21 h a 0 °C. Hay que tener especial precaución en la adición del clorato potásico para evitar explosiones². Una vez que la reacción ha finalizado, la mezcla se diluye en agua destilada y se filtra a vacío hasta que el pH es neutro.

1.3. Exfoliación térmica de los óxidos de grafito (GOs)

Los óxidos de grafito reducidos térmicamente (TRGOs) se prepararon por exfoliación/reducción de los óxidos de grafito previamente preparados a diferentes temperaturas, 700, 1000 y 2000 °C. Los tratamientos térmicos a 700 y 1000 °C se realizaron en un horno cerámico tubular (Carbolite) en atmósfera de nitrógeno. Las muestras obtenidas a 700 °C se anelaron a 2000 °C en un horno de grafitización (Pyrox VI 150/125) bajo atmósfera de argón (3 L/ min) a una velocidad de calentamiento de 5 °C/min hasta 800 °C y entonces a 10 °C/min hasta 2000 °C. Las muestras obtenidas se nombraron como TRGH-700, TRGH-1000, TRGH-2000, TRGB-700, TRGB-1000 y TRGB-2000, donde H y B se refieren al método de oxidación (H: Hummers y B: Brodie).

Los TRGOs se caracterizaron por diferentes técnicas tales como análisis elemental, análisis termogravimétrico, rayos-X, XPS, espectroscopia UV, microscopia electrónica de barrido, microscopia electrónica de transmisión, microscopia de fuerza atómica, espectroscopia Raman o área superficial BET³.

1.4. Preparación de los nanocomposites

Los nanocomposites de resina epoxi/TRGOs se prepararon en una calandra de tres rodillos (EXAKT 80E) donde los rodillos tienen una rotación contrarrotante con respecto al rodillo contiguo. Los materiales se prepararon a dos concentraciones de



nanopartículas: 1.5 y 2 %. El protocolo utilizado para alcanzar una óptima dispersión del grafeno en la resina epoxídica consta de tres ciclos cuyas características se indican en la tabla 1.

Una vez preparada la mezcla, se desgasifica durante una hora en una campana de vacío. Posteriormente, el material se vierte en moldes de silicona para la caracterización de las propiedades mecánicas y eléctricas de los nanocompuestos. Las muestras se curan en una estufa a 160 °C por dos horas y posteriormente se realiza el postcurado a 180 °C por una hora.

	Gap 1 (μm)	Gap 2 (μm)	Velocidad (rpm)	Tiempo (min)
Ciclo 1	100	50	200	10
Ciclo 2	50	25	250	10
Ciclo 3	30	15	300	30

Tabla 1. Condiciones de procesado en la calandra

La morfología de las dispersiones se analizó mediante microscopia óptica. El efecto de los diferentes grafenos sobre la cinética de curado de la resina epoxi se estudió mediante calorimetría diferencial de barrido. El grado de dispersión de las nanopartículas en la resina epoxi se evaluó mediante microscopia electrónica de barrido. Además, se analizaron las propiedades mecánicas y eléctricas de los nanocompuestos.

2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las principales características estructurales de los diferentes TRGOs sintetizados en función del método de síntesis de oxidación y de las temperaturas empleadas en la reducción del material se indican en la Tabla 2. Controlando el método de oxidación y la temperatura de reducción es posible sintetizar grafenos "a medida" con una estructura y funcionalidad precisa, de diferente tamaño y área superficial, que van a influir de manera decisiva en las propiedades físicas y mecánicas del nanocompuesto polimérico. La oxidación por el método de Brodie introduce una menor cantidad de grupos oxigenados en comparación al método de Hummers pero favorece la formación de grupos epoxi conjugados e hidroxilo más estables térmicamente. Así, la estructura Csp² de la red de carbono no se recupera completamente y parte del oxígeno residual permanece incluso después del tratamiento a elevadas temperaturas, 2000 °C. Mientras, el GO obtenido por el método de Hummers presenta un menor número de grupos de oxígeno conjugado, el cual es más fácil de eliminar lo que resulta en una mayor restauración de la estructura sp².

En general, se observó una buena dispersión del TRGO en la resina epoxi tanto en las dispersiones líquidas (antes del curado) como en su estado sólido (después del curado), observándose que los TRGOs obtenidos a menor temperatura muestran una dispersión más homogénea en la resina epoxi.



	Análisis elemental (% peso)		C/O	XPS Csp ² (%)	Csp ³ (%)	S_{BET} (m ² /g)	Raman I _D /I _G	
	С	Ĥ	Ó 0				(8/	
GO-H	48.0	2.2	47.8	1.8	32.2	12.8		0.88
TRGH-700	87.8	0.8	11.1	9.2	74.6	15.1	390	0.91
TRGH-1000	97.9	0.1	1.1	57.8	82.4	13.9	300	1.28
TRGH-2000	99.5	0.0	0.5	332.3	88.9	9.6	140	0.09
GO-B	70.1	0.9	28.2	2.9	39.2	14.5		0.88
TRGB-700	90.1	0.2	9.7	13.1	75.0	13.1	660	0.86
TRGB-1000	98.0	0.3	1.7	253	77.3	14.1	570	1.10
TRGB-2000	99.3	0.0	0.7	375	81.8	13.0	140	0.33

Tabla	2.	Principales	características	estructurales	de	los	diferentes	TRGOs
1 ana	<i>_</i> .	1 i merpares	cal actel isticas	con uctur arco	uv	103	unutunus	INUUS

Por su parte, se observó que las láminas de grafeno no tienen una influencia significativa en el grado de curado final de la resina, alcanzándose en todos los materiales el 100 % de curado. Sin embargo, si se apreció un efecto notorio sobre la velocidad de curado del sistema, en particular, con los TRGOs reducidos a menores temperaturas, 700 °C. La presencia de grupos funcionales en la estructura del grafeno, principalmente, grupos carboxilos, hidroxilos y epoxídicos aceleran el proceso de curado reduciendo el tiempo necesario para completar la reacción de curado.

La incorporación de los diferentes TRGOs mejoró significativamente las propiedades mecánicas y eléctricas de los nanocompuestos. En general, se observó que los TRGOs reducidos a bajas temperaturas presentan una mejor dispersión en la resina lo que se traduce en una mejora de las propiedades mecánicas del material. Sin embargo, los TRGOs tratados a altas temperaturas que carecen de grupos funcionales y exhiben una mayor reestructuración Csp², son los TRGOs más efectivos para conseguir una red de percolación eléctrica. Así, los nanocompuestos con un 2 % en peso de TRGO muestran una conductividad eléctrica de 10^{-6} S/cm (figura 1),

3. CONCLUSIONES

Se han sintetizado láminas de grafeno "a medida" con características estructurales y morfológicas bien definidas controlando el método de síntesis de oxidación y la temperatura de reducción del óxido de grafito. Se ha observado que los grafenos con una mayor contenido de grupos funcionales en su estructura se dispersan más homogéneamente en la resina epoxi y mejoran las propiedades mecánicas del material. Por otro lado, los grafenos tratados a temperaturas superiores, 2000 °C, carecen de grupos funcionales y presentan una mayor reestructuración Csp2 son los que forman una red de percolación eléctrica más efectiva.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al MICINN la financiación del proyecto MAT2013-48107.





Figura 1. Conductividades eléctricas determinadas em nanocompuestos con un 2 % en peso de TRGO

BIBLIOGRAFÍA

- 1. C. BOTAS, P. ALVAREZ, C. BLANCO, R. SANTAMARIA, M. GRANDA, P. ARES, F. RODRIGUEZ-REINOSO, R. MENENDEZ (2012). The effect of the parent graphite on the structure of graphene oxide, *Carbon.* 50 pp. 275-282.
- H. KIM, A.A. ABDALA, CW. MACOSKO (2010) Graphene/Polymer Nanocomposites, *Macromolecules*. 43 pp. 6515-6530.
- C. BOTAS, P. ALVAREZ, P. BLANCO, M. GRANDA, C. BLANCO, R. SANTAMARIA, L.J. ROMASANTA, R. VERDEJO, M.A. LOPEZ-MANCHADO, R. MENENDEZ, (2013). Graphene materials with different structures prepared from the same graphite by the Hummers and Brodie methods, *Carbon.* 65, pp. 156-164.







MATERIALES COMPUESTOS NANOREFORZADOS





A model for understanding the enhancement of the young's modulus of macroscopic carbon nanotube fibers *via* polymer infiltration

 <u>B. Mas</u>¹, J.J. Vilatela¹
 1. IMDEA Materials Institute, C/Eric Kandel 2, 28906 – Getafe, Madrid, Spain <u>bartolome.mas@imdea.org</u>

ABSTRACT

We have produced macroscopic Carbon Nanotube Fibers (CNTF) through chemical vapor deposition (CVD) and infiltrated them with several polymers *via* solution infiltration. Here we study the mechanisms of stress transfer that take place within the CNTF when the composite specimens are subjected to axial tension. We have monitored this effect through *in-situ* Raman spectroscopy. This enabled us to determine the mechanical consequences of infiltrating the fiber with polymer and its relationship to the mass fraction of CNTF in each composite (w_f). Unlike traditional composite materials, which follow the rule of mixtures, we observe an important increase of the Young's modulus of up to 50% when the CNTF is infiltrated with polymer. The enhancement is observable for up to a critical fiber mass fraction of 0.85. Above this mass fraction value, the material follows a mixtures rule. To support our observations, we prepared composite laminates with the CNTF and achieved a modulus as high 65GPa·SG⁻¹ and tensile strength 0.75GPa·SG⁻¹.

KEYWORDS: Carbon nanotube fiber, polymer composite, mechanical properties, Raman spectroscopy, multiscale modeling

1. INTRODUCTION

There is an ever increasing plethora of nanomaterials becoming available in sufficient quantities to integrate them into macroscopic structures, typically in composites where they coexist with a matrix. This has been widely seen as a promising route to translate their exciting properties onto a macroscopic length scale, particularly mechanical and electrical. In this quest, it has become apparent that dispersing nanoparticles as fillers becomes rapidly ineffective at volume fractions above 1% due to aggregation and processing difficulties intrinsic to nanoparticle dispersion. Instead, the controlled assembly of nanobuilding blocks into macroscopic structures with preferential alignment parallel to the nanocarbon axis of interest (nanotube/wire axis or in-plane for 2D material) has proven more effective. Continuous fibers and films made up of CNTs, graphene, and their combinations are now routinely produced by wet spinning, drawing from arrays, and direct spinning from CVD, some of them in semi-industrial quantities. CNT fibers, which have been studied for over 10 years longer than graphene fibers, already rival or outperform reference high-performance materials in terms of specific



mechanical properties (similar to carbon fiber), electrical conductivity (2.5 of copper per unit mass) and composite performance.

A unique aspect shared by these fibers and films is the combination of highperformance properties and an exceptionally high surface area and porosity. At around $200m^2 \cdot g^{-1}$, their BET specific surface is about 1000 greater than that of a traditional material such as a CF filament, with the implication that their interfaces with gases, liquids and solids is also exceptionally large and thus plays a critical part in their physical properties. This porosity is reminiscent of the bottom-up assembly process and results in a hierarchical structure made up individual nanobuilding blocks that associate in nanocrystals (e.g. bundles), which then form microfibrils and subsequently a filament. Such a hierarchical structure is perhaps similar to a natural fiber or a cotton yarn but otherwise unprecedented as a synthetic material.

As a result of this yarn-like porous structure these materials have outstanding flexibility in bending and can therefore be knitted and knotted, they can host multifunctional nanoparticles, and can readily be infiltrated with liquids and polymers. The ingress of liquid molecules into the fibers has been shown to lead to sensing properties, non-Ohmic field-modulated behaviour, and used to produce new hybrid materials, whereas the penetration of polymer molecules has resulted in a superb integration in polymer matrix composites, as reported *by WANG et al.* [1].

2. RESULTS AND DISCUSSION

The hierarchical structure of CNT fibers and the consequent strong interaction with foreign molecules can be observed in Figure 1. The Figure 1a shows a comparative sequence when a drop of epoxy resin is released on the surface of graphite and CNTF films. We used graphite in order to demonstrate that the interaction between the matrix (epoxy resin) and the reinforcement (carbon fiber) in a traditional composite is limited to the surface, unlike what happens in our CNTF that the resin is hosted inside the film.



Fig. 1. a) Image sequence of views from above of epoxy infiltration process of graphite (left) and CNTF films (right). b) SEM pictures of CNTF film as spun

The SEM micrograph of a non-infiltrated fiber (Figure 1b) shows the preferential alignment of CNTs parallel to each other and to the fiber axis which nevertheless are



imperfectly packed and therefore giver rise to a substantial porosity and surface area accessible to small molecules. It's explain because when such structure is exposed to epoxy resin, it rapidly wicks due to the strong capillary forces and fills the internal pores of the fiber.

The first question then is how the polymer contributes to the mechanical properties of the infiltrated fiber. We study this by plotting stress-strain curves of CNTFs before and after polymer infiltration, and by normalizing the stress normalized to the composite's specific gravity (Figure 2). The use of specific properties avoids defining cross sections and provides a direct measure of the enhancement in mechanical properties that arise due to the presence of polymer. If the polymer simply contributes to the composite mechanical properties in non-interacting manner, for example as a coating, then the properties of the resulting material would approximately follow a simple rule of mixtures (inset Figure 2), in which the polymer would reduce specific properties of the mixture. However, Figure 2 clearly demonstrates that the polymer enhance as much the Young's modulus in the linear region as to the stress at break.



Fig. 2. Stress-strain curves at 30 mm gauge length of non-infiltrated CNT fiber film (dashed line) and epoxy-infiltrated CNT fiber film with fiber mass fraction (w_f) of 0.951 (solid line). The inset corresponds to the typical behavior of a rule of mixtures, commonly used in composites theories to predict the Young's modulus in axial direction of the fiber.

As demonstrated by VILATELA et al. [2] and MONTES-MORAN et al. [3], such enhancement can be directly measured by in-situ Raman spectroscopy during tensile testing. Under tensile (compressive) strain, Raman active modes are shifted from their original position, since the vibrational frequency of molecular bonds changes. Thus, by following the evolution of the 2D band, which unequivocally corresponds to CNTs in the fiber, we could obtain the stress being transferred to them, when acting as loadbearing elements in the composite. In order to determine the modulus or our CNTF composites from the Raman spectra, the ratio between the 2D peak downshift and tensile strain can be extracted and compared to the values for an individual graphene layer in a highly crystalline carbon fiber. This enables us to convert the peak downshift magnitude into stress for determining the modulus, as shown by YOUNG et al. [4], and to estimate how efficiently the nanotubes in the fiber are being collectively strained, as



done *by RAJU et al.* [5]. Figure 3a presents a plot of the 2D Raman mode position against the fiber strain for both, the dry fiber and polymer infiltrated fibers (with TPU and PS, as soft and hard matrices, respectively). Graphs are nearly mirror images of those in Figure 3, again, indicating that the addition of polymer increases stress transfer to the CNTs per unit fiber strain. The calculated slopes magnitude in the initial part of the curve come out as 8.65 ± 1.17 , 10.86 ± 1.25 and 29.35 ± 3.35 cm⁻¹.%⁻¹ for the dry, TPU-infiltrated and PS-infiltrated, respectively, confirming the increase in fiber modulus, as shown in Figure 3.



Fig. 3. (a) 2D Raman peak position under tensile strain of dry individual filaments of CNT fiber (squares), and embedded in TPU (circles) and PS (triangles). (b) Plot of slope magnitude of 2D Raman peak position $\left(\frac{\Delta Pos(2D)}{\Delta \varepsilon}\right)$ versus Young's modulus of infiltrated polymer

The Raman-calculated modulus varies from 62.5 to 79.4 GPa·SG⁻¹ for a dry fiber. Its bulk modulus of 14.5 GPa·SG⁻¹, is in fact a manifestation of a non-uniform stress distribution throughout along it, conceptually similar to that in a network of elastic elements of different stiffness in series. The stiffer elements correspond to highly aligned closed-packed bundles, whereas the less stiff ones correspond to misaligned CNTs with limited contact between. These latter elements provide larger longitudinal strain for a given load. The addition of polymer increases the overall stress transfer to the fiber but the non-uniform stress transfer prevails because of the remaining orientational heterogeneity. These considerations are consistent with results observed *by BEESE et al.* [6] and others authors, in which covalent junctions between individual CNT bundles could promote reinforcement

Raman enables analyzing only the surface portion of materials, since the excitation source has UV-NIR energy and coincides with the frequency range in which graphitic materials tend to absorb the most. Nevertheless, we believe that Raman-extracted stress fields should reflect the bulk behavior of our composites because: **a**) As supported by *VILATELA et al.* [2] *and PICHOT* [8], the fibers have a uniform degree of CNT orientation down to the nanoscale, with no indication of a core-sheath structure, and **b**) we have observed average downshift factors that are well in agreement with those for the bulk fiber.

In CNT fibers stress is transferred by shear between neighboring elements and thus depends on the overlap of load-bearing element. The low shear strength of graphite



(30kPa) and the imperfect packing of bundles limit the number of elements that bear the load. The addition of polymer enables neighboring bundles, which are otherwise not in contact, to transfer load. This increases the number of load-bearing elements along the fiber axis and thus enhances its effective properties. Therefore, although Raman measurements correspond to neighboring bundles that are on the surface and have reduced contacts, this situation mimics exactly what is found at the inner fiber portions, where adjacent bundles are separated by thin void areas or pores. Hence, the enhancement of stress transfer that has been extracted from Raman, can be indeed taken as a measure of how the bulk material is affected by the infiltration of polymer and how this activates bundles that were unstressed prior to infiltration.

The average slope magnitudes in the linear region of the curves (<1% strain) of Figure 3a, come out as 8.65 ± 1.17 , 10.86 ± 1.25 and 29.35 ± 3.35 cm⁻¹·%⁻¹ for the dry, TPU fibers and PS, respectively, which follows the moduli of the infiltrating medium $0 < 74.5\pm50.2 < 1248\pm39.59$ MPa. This trend was confirmed using additional matrices, as shown Figure 3b, where the negative magnitude of the slope increases approximately in a linear fashion with matrix Young's modulus, that is, the stiffer the matrix the larger the increase in fiber properties.

In the infiltrated fiber the matrix plays a similar role by "joining" neighboring elements that were separated by open pores and had therefore limited stress transfer before the introduction of polymer. A conceptually similar system is a CF fabric, which has limited cooperative stress transfer (poor properties) until it is infused with a matrix that then binds the load bearing filaments together and enables the transfer of stress to them. Fitting experimental data on "Raman modulus" $\left(\frac{\Delta Pos(2D)}{\Delta \varepsilon}\right)$ against matrix modulus (E_m) we obtain an expression of the form:

$$\frac{\Delta Pos(2D)_C}{\Delta \varepsilon} = \frac{\Delta Pos(2D)_D}{\Delta \varepsilon} + a \cdot E_m \tag{1}$$

Where subscripts 'C' and 'D' are referred to the composite and the non-infiltrated CNT fiber, respectively. And the value of 'a' was calculated as $-0.01651 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{MPa}^{-1}$. This first approximation, while obviating degree of polymer infiltration and adhesion is nevertheless useful in the prediction of composite properties.

An important implication of Figure 3 is that unlike traditional fibers (e.g. CF) which have defined properties that can be used to predict composite properties, CNT fibers have properties that depend on the choice of matrix and to the extent at which the fiber the porous structure of the fiber is infiltrated.

3. CONCLUSIONS

The results and discussion above rationalize the effects of polymer infiltration into porous CNT fibers and provide a first method to predict the mechanical properties of larger composite structures that could be obtained upon their incorporation. These results reveal details about the deformation mechanism of the fiber, which are in principle applicable to other macroscopic assemblies of imperfectly packed and weakly interacting nanobuilding blocks.



This simple model requires to know the in-situ Raman data during tensile testing $\left(\frac{\Delta Pos(2D)}{\Delta \varepsilon}\right)$ currently ignores the fiber/matrix chemistry and the degree of infiltration of large molecular weight polymers. Work is in progress to take these factors into account. In spite of these limitations, through the correction of the dry fiber modulus it is possible to obtain a first prediction of the properties of the fiber in a polymer matrix and thus engineer more complex structures with arrays of fibers and thus begin to exploit the properties of these nanostructured materials in advanced structural applications.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors are grateful to V. Reguero for his technical assistance, to A. Ridruejo for the stimulating discussions through the preparation of this work, and acknowledge the FP7-People-Marie Curie Action-CIG for the generous financial support.

REFERENCES

1. WANG, X., YONG, Z. Z., LI, Q. W., BRADFORD, P. D., LIU, W., TUCKER, D. S., CAI, W., YUAN, F. G. and ZHU, Y. T. (2013). Ultrastrong, Stiff and Multifunctional Carbon Nanotube Composites. *Mater. Res. Lett.*, 1, pp. 19–25.

2. VILATELA, J. J., DENG, L., KINLOCH, I. A., YOUNG, R. J. and WINDLE, A. H. (2011). Structure of and Stress Transfer in Fibres Spun from Carbon Nanotubes Produced by Chemical Vapour Deposition. *Carbon*, 49, pp. 4149–4158.

3. MONTES-MORAN, M. A. and YOUNG, R. J. (2002). Spectroscopy Study of High-Modulus Carbon Fibres: Effect of Plasma-Treatment on the Interfacial Properties of Single-Fibre–epoxy Composites: Part II: Characterisation of. *Carbon*, 40, 857–875.

4. YOUNG, R. J., KINLOCH, I. A., GONG, L. and NOVOSELOV, K. S. (2012). The Mechanics of Graphene Nanocomposites: A Review. *Compos. Sci. Technol.*, 72, pp. 1459–1476.

5. RAJU, A. P. A., LEWIS, A., DERBY, B., YOUNG, R. J., KINLOCH, I. A.; ZAN, R. and NOVOSELOV, K. S. (2014). Wide-Area Strain Sensors Based upon Graphene-Polymer Composite Coatings Probed by Raman Spectroscopy. *Adv. Funct. Mater.*, 24, pp. 2865–2874.

6. BEESE, A., WEI, X. and SARKAR, S. (2014). Key Factors Limiting Carbon Nanotube Yarn Strength: Exploring Processing-Structure-Property Relationships. *ACS Nano*, 8(11), pp. 11454-11466.

7. PICHOT, V., BURGHAMMER, M., BADAIRE, S., ZAKRI, C., RIEKEL, C., POULIN, P., LAUNOIS, P. (2007). X-Ray Microdiffraction Study of Single-Walled Carbon Nanotube Alignment across a Fibre. *Europhys. Lett.*, 79, pp. 46002.



Estudio de la cinética de infiltración de brea de mesofase dopada y no dopada con nanopartículas de TiC en preformas porosas

L.S. Monllor-Alcaraz^{1,2}, J.M. Molina-Jordá¹

Instituto Univ. Materiales de Alicante (IUMA), Universidad de Alicante, España
 Departamento de Química Inorgánica, Universidad de Alicante, España

RESUMEN

La infiltración de líquidos fundidos en preformas porosas formadas por compactados de partículas es uno de los procesos más utilizados para la fabricación de materiales compuestos y también para la fabricación de materiales espumados por el método de replicación. Son numerosas las variables que afectan al proceso de infiltración y que determinan la viabilidad de fabricación de estos materiales: i) las partículas que componen la preforma porosa; ii) el líquido infiltrante; iii) la interfase líquido/sólido; y iv) las condiciones experimentales. En este trabajo se propone el estudio de la cinética de infiltración de brea de mesofase dopada con TiC en preformas porosas formadas por partículas de NaCl para la obtención de espumas de grafito. El dopado de TiC de la brea de mesofase tiene un efecto beneficioso durante la grafitización, ya que cataliza el proceso y permite la obtención de espumas de mejores propiedades.

PALABRAS CLAVE: brea de mesofase, carburo de titanio, nanopartículas, infiltración, ley de Darcy.

1. INTRODUCCIÓN

La industria electrónica requiere materiales que sean capaces de disipar el calor generado en sus equipos. Dada la actual necesidad de control térmico surgida por los crecientes límites tecnológicos de mayores potencias y continua miniaturización de los equipos, se vuelve necesario encontrar materiales con elevadas propiedades de disipación térmica a la par que poco densos. Una familia de materiales muy interesante para estas aplicaciones es la de los materiales compuestos de matriz metálica o polimérica con un refuerzo continuo generado con espumas de grafito isótropas. Dichas espumas pueden obtenerse a partir de un precursor de carbono grafitizable como las breas de mesofase. Multitud de investigadores han dedicado grandes esfuerzos en el desarrollo de métodos de espumación de breas de mesofase con los que poder tener un control de la forma, tamaño y distribución de tamaños de los poros. Recientemente, en [1], se ha publicado un trabajo en el que se plantea un método de obtención de espumas de grafito isótropas con control de estos parámetros relativos a los poros. Este método, que es una adaptación del tradicional método de replicación utilizado en la fabricación de una



combinación de dos materiales, en la que uno de ellos, denominado material plantilla, se elimina de forma controlada. El material plantilla es una preforma compactada de partículas de NaCl que se disuelve en agua después de ser infiltrada con brea de mesofase por la técnica de infiltración por presión de gas. En esta técnica es necesario aplicar, antes de la fusión de la brea para la infiltración, una presión de gas Ar en toda la preforma de NaCl de 4 bares, para evitar el hinchamiento de la brea, que ralentiza progresivamente la cinética de infiltración de la brea en el compactado conforme avanza la infiltración. La ley clásica de cinética de infiltración, conocida como ley de Darcy, no es válida en estas condiciones en las que la cinética de infiltración se ralentiza por sobrepresión.

En este trabajo se propone una modificación de la ley de Darcy para el estudio de la cinética de infiltración de brea de mesofase sobre preformas porosas de NaCl en las condiciones de fabricación de [1]. Para los experimentos se ha utilizado brea de mesofase no dopada y dopada con nanopartículas de TiC, utilizadas para la catálisis del proceso de grafitización de las espumas y cuya presencia afecta la fluidodinámica de la brea dentro de una preforma porosa. En estos estudios se han comparado los resultados experimentales obtenidos de altura infiltrada al variar temperatura y presión con los calculados obtenidos a partir de la ley de Darcy modificada.

2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

2.1 Materiales

Se utilizaron partículas de NaCl de calidad analítica (>99,5%), adquiridas de Sigma-Aldrich (Riedstr, Suiza) con un amplio rango de tamaño de partícula (30-1000 µm) y de forma cúbica (Fig. 1a). Estas partículas fueron molturadas y tamizadas para obtener una fracción de tamaño medio nominal de 100-150 µm. Las nanopartículas de carburo de titanio <200nm fueron suministradas por la casa Sigma-Aldrich con una pureza del 95% (Fig. 1b). Como precursor de carbón se utilizó brea de mesofase sintética de base naftaleno del tipo Mitsubishi AR24. Este material fue suministrado en forma de pellets por Mitsubishi Gas Chemical Company Inc. (Tokyo, Japan). Su microestructura y propiedades principales se pueden ver en la Fig. 1c y Tabla 1.



Fig. 1. Imágenes de microscopía electrónica de barrido de partículas de NaCl (a) y nanopartículas de TiC (b); imagen óptica de la brea de mesofase AR de los pellets de partida (c).



Tabla1. Características principales de la brea AR24 Mitsubishi (según el suministrador).

Contenido elemental (%)			ıl (%)	Anisotropía (%)	Punto de reblandecimiento (^o C)
С	Н	N	S		
93,9	5,23	0,38	0,06	100	237-242

2.2 Método de infiltración de brea de mesofase fundida en preformas porosas de NaCl

El método seguido para el estudio de la cinética de infiltración de brea de mesofase fundida en preformas porosas constituidas por partículas de NaCl consiste en los siguientes pasos: (i) compactación de las partículas de NaCl en tubos de 6 mm de diámetro interior; (ii) tratamientos previos de la brea de mesofase expresados en la Tabla 2, en los que destaca el dopado de nanopartículas de TiC por el método de dispersión en tolueno y su posterior fundición a 350°C para liberación de volátiles; (iii) compactación de las diferentes breas de mesofase sobre los lechos porosos compactados previamente e introducción del tubo en una cámara de infiltración convencional con posibilidad de solidificación rápida y direccional; (iv) infiltración por presión de gas de las diferentes breas de mesofase en la preforma porosa en las condiciones de [1] a tiempo constante de 200s y diferentes presiones y temperaturas; (v) enfriamiento rápido y direccional de la brea para detener la infiltración; y (vi) medida de la altura infiltrada.

rubiu 2. rrutumientos de la brea de mesorase.					
Tratamiento	Dopado nanopartículasTiC (%)	Notación			
Sin tratamiento previo	-	AR			
Fundición 1 hora	-	AR Tratada			
Tolueno + Fundición 1 hora	-	AR Tolueno			
Tolueno + Fundición 1 hora	1	AR-1TiC			
Tolueno + Fundición 1 hora	2	AR-2TiC			
Tolueno + Fundición 1 hora	4	AR-4TiC			

Tabla 2. Tratamientos de la brea de mesofase.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Generalmente, la infiltración de líquidos fundidos incompresibles sobre preformas porosas está controlada por la ley de Darcy:

$$v_o = -\frac{k}{\mu} \cdot \frac{dP}{dx} \tag{1}$$

donde v_o es la media de la velocidad superficial del fluido, dP/dx el gradiente de presión en el frente de infiltración en la dirección de infiltración x y k es la permeabilidad intrínseca de la preforma porosa. La ley de Darcy (1) no puede ser aplicada a las condiciones experimentales en las que la infiltración se produce en preformas compactadas en tubos cerrados por un extremo con una presión inicial [1] debido a que la presión en la preforma porosa aumenta conforme transcurre la infiltración. No es difícil deducir que para estos casos la ley de Darcy (1) se convierte en (expresión integrada):



$$x^{2} = \left[\frac{2 \cdot k}{\mu \cdot (1 - V_{p})} \cdot P_{apl} - \frac{2 \cdot k}{\mu \cdot (1 - V_{p})} \cdot P_{ini} \cdot \frac{h}{h - x}\right] \cdot t$$
(2)

donde x es la altura de infiltración, k es la permeabilidad de la preforma porosa, t es el tiempo de infiltración, V_p es la fracción de volumen de las partículas compactadas y μ la viscosidad del líquido infiltrante. Por su parte, P_{ini} y P_{apl} hacen referencia a la presión inicial aplicada en la preforma porosa (antes de la infiltración) y a la presión de infiltración, respectivamente.

En la Fig. 2 se muestran los resultados experimentales de cinética de infiltración (altura infiltrada frente a presión aplicada) de las breas de mesofase indicadas en la Tabla 2 a las temperaturas de 330, 360 y 385°C. En este caso se muestran los resultados de cinética de infiltración a tiempo constante de 200s y presión variable.



Fig. 2. Resultados experimentales (puntos) y calculados con la Ecuación (2) (líneas) de cinética de infiltración de brea de mesofase en preformas compactadas de partículas de NaCl obtenidos a tiempo de infiltración constante de 200s y diferentes temperaturas: 330°C (a), 360°C (b) y 385°C (c). Leyenda - O: AR, □: AR Tratada, ◊: AR Tolueno, Δ: AR-1TiC, *: AR-2TiC y ×: AR-4TiC.

Al comparar el comportamiento de los diferentes sistemas de brea, con y sin nanopartículas de TiC, se observa que las cinéticas de infiltración son diferentes. El único parámetro que hace variar los sistemas es su viscosidad, aumentada por la presencia de estas nanopartículas. Basándose en la Ecuación (2) se puede ajustar el valor de viscosidad para hacer coincidir la curva calculada con los valores experimentales. La Tabla 3 recoge esta información.

Duce de mesofese	μ (Pa·s)					
brea de mesorase	$T = 330^{\circ}C$	$T = 360^{\circ}C$	$T = 385^{\circ}C$			
AR	13	1,4	0,16			
AR Tratada	19	1,8	0,23			
AR Tolueno	27	2,4	0,31			
AR-1TiC	51	4,7	0,61			
AR-2TiC	60	5,8	0,77			
AR-4TiC	78	8,0	1,9			

Tabla 3. Resumen de los datos de viscosidad obtenidos con el modelo.

Con objeto de hacerse una idea de la validez de los valores obtenidos de viscosidad, se puede hacer una comparativa con datos de bibliografía. Sin embargo, en bibliografía solo existen datos de la brea de mesofase sin modificar. Es por ello que sólo se pueden comparar los datos obtenidos para la brea no dopada con los publicados en bibliografía para medidas directas de viscosidad obtenidas por reometría [2]. La Tabla 4 y la Fig. 3 muestran esa comparativa. Para ensalzar las desviaciones de los valores experimentales respecto a los teóricos en la Fig. 3 se han utilizado escalas logarítmicas. Se puede comprobar que hay un acuerdo razonable entre ambas series de datos.

Tabla 4. Valores de viscosidad teó	ricos (µ _{teo}) (obtenidos de [2]) y experimentales
(µ _{exp}) de la	brea de mesofase AR.

Temperatura (°C)	μ _{teo} (Pa·s)	μ _{exp} (Pa·s)
330	12,6	13
360	1,2	1,4
385	0.25	0.16



Fig. 3. Valores de viscosidad teóricos (obtenidos de [2]) frente a experimentales (obtenidos en este trabajo) de la brea de mesofase AR



4. CONCLUSIONES

En base a los resultados mostrados, se puede concluir que la modificación de la ley de Darcy (Ecuación (2)) predice adecuadamente la cinética de infiltración de las breas de mesofase dopadas y no dopadas en preformas porosas de NaCl compactadas e infiltradas según las condiciones experimentales de [1]. Además, la Ecuación (2) permite obtener de forma indirecta las viscosidades de las distintas breas dopadas, que presentan mayores valores cuanto mayor es la presencia de nanopartículas de TiC.

AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer al Ministerio de Ciencia e Innovación la financiación obtenida a través del proyecto MAT2011-25029.

REFERENCIAS

- 1. PRIETO, R. LOUIS, E. Y MOLINA, J. M. (2012). Fabrication of mesophase pitchderived open-pore carbon foams by replication processing, *Carbon, 50, pp. 1904-1912*.
- 2. WHITE, J. L. GOPALAKRISHNAN, M. K. Y FATHOLLANHI, B. (1994). A processing window for injection of mesophase pitch into a fiber proform, *Carbon*, 32, pp. 301-310



Mecanismos de adhesión y comportamiento mecánico de materiales híbridos reforzados con grafeno y microesferas huecas de vidrio

<u>C. Alía¹</u>, L. García Guijarro¹, R. Ocaña¹, JM. Arenas¹, JJ. Narbón¹, JC. Suárez², P. Pinilla²

 ¹Dept. de Ingeniería Mecánica, Química y Diseño Industrial. Grupo de Investigación de Diseño y Fabricación Industrial. Universidad Politécnica de Madrid,
 ²Dept. de Ciencia de Materiales, Centro de Investigación en Materiales Estructurales (CIME).Universidad Politécnica de Madrid.

cristina.alia@upm.es

RESUMEN

Las resinas viniléster son una alternativa al empleo de resinas epoxi para una gran variedad de aplicaciones estructurales. Específicamente, se vienen empleando desde hace tiempo como matriz en materiales laminados fibra-metal (FML) y en las uniones adhesivas entre los constituyentes de distinta naturaleza de estos materiales híbridos. Los materiales híbridos laminares presentan, entre otras ventajas, una elevada capacidad para disipar la energía asociada a impactos, proporcionando una notable resistencia residual y tolerancia al daño. Se han empleado nanoplatelets de grafeno como carga o nanorrefuerzo en las matrices de poliviniléster, logrando incrementos significativos de la tenacidad y de la rigidez. Sin embargo, sobrepasado ciertos porcentajes en volumen del nanorrefuerzo, comienza a verse afectado el comportamiento a fatiga del polímero, además de multiplicarse los problemas de procesado. La manera de seguir mejorando las propiedades a impacto del material híbrido, pues, no es aumentando el contenido en grafeno, sino buscando un segundo componente de refuerzo que actúe sinérgicamente y que permita lograr idénticos resultados con una menor proporción global de cargas en el polímero. Se ha encontrado que la acción combinada de nanoplatelets de grafeno y de microesferas huecas de vidrio como refuerzos de la matriz es una alternativa viable para incrementar la capacidad de disipación de energía, así como la mejora de la resistencia al daño y la tenacidad, en el material híbrido. Es necesario, no obstante, un conocimiento más profundo de los mecanismos de adhesión entre el polímero y los constituyentes inorgánicos utilizados como micro y nanorrefuerzos. Por otra parte, la interacción entre ambos componentes de refuerzo es compleja y depende de las proporciones de cada uno de ellos y de cómo se asocian para actuar sinérgicamente cuando se trata de disipar la energía de un impacto. Ha sido necesario determinar la proporción óptima de cada uno de ellos y el método que asegure de forma adecuada una dispersión uniforme en la matriz. El último objetivo del presente trabajo será la evaluación de los procesos de adhesión y de los mecanismos de disipación de energía frente a impactos a baja velocidad.

PALABRAS CLAVE: Híbrido, viniléster, nanoplatelets de grafeno, microesferas, FML



1. INTRODUCCIÓN

Actualmente en numerosos sectores industriales (automoción, naval, aeronáutico, etc.) se investigan nuevos materiales que sean capaces de satisfacer los requerimientos relativos al diseño y fabricación de estructuras cada vez más ligeras y resistentes. En este sentido, los materiales híbridos constituidos de una matriz polimérica a la que se añaden determinadas cargas, tienen gran interés en la industria. Las matrices poliméricas más empleadas son los materiales termoestables, como la resina viniléster o el epoxi, que después de polimerizar son amorfos y altamente entrecruzados [1]. Esta estructura resulta muy útil en muchas aplicaciones ingenieriles debido a las propiedades que se obtienen: alto módulo y elevada tensión de rotura, fluencia lenta y buenos resultados a temperaturas elevadas. Sin embargo, la estructura de tales polímeros termoendurecibles también conduce a propiedades indeseables que los hacen relativamente frágiles con una pobre resistencia a la iniciación de las grietas y a su crecimiento. Por esta razón, la adición de cargas en la matriz puede producir grandes ventajas.

Desde que el campo de la nanociencia surgiera en los últimos veinte años, las nanocargas de base de carbono empleadas como materiales de refuerzo han sido dominadas por los nanotubos de carbono (CNTs) que producen materiales compuestos de alto rendimiento con elevadas propiedades mecánicas [2]. Sin embargo, el uso de nanotubos de carbono en materiales compuestos ha sido limitado por el alto coste y por los problemas que presentan en cuanto a un adecuado procesamiento y una buena dispersión [3]. En comparación con los nanotubos de carbono, el grafeno se muestra como un material muy prometedor como nanocarga en materiales compuestos poliméricos debido a su relación de aspecto extremadamente alta, su estructura bidimensional única y su bajo coste de fabricación [4,5]. Estudios experimentales y teóricos de láminas de grafeno muestran que pueden poseer un módulo de Young alto (aproximadamente 1TPa) y alta conductividad térmica (5000 W/mk) entre otras. Sin embargo, a pesar de sus excelentes propiedades, el uso de materiales basados en el grafeno se han restringido a aplicaciones donde se gestiona el calor, debido a su gran conductividad eléctrica (aproximadamente 6000 S/cm) [2].

Entre las últimas tendencias destaca el estudio de la incorporación de una segunda partículas dispersas en el polímero que pueden aumentar microfase de considerablemente su dureza sin perjudicar significativamente otras propiedades ingenieriles deseables [1,7,8]. Este campo permite obtener materiales de elevadas prestaciones ampliando su aplicabilidad en sectores industriales mejorando los materiales compuestos convencionales [9]. Es necesario, no obstante, un conocimiento más profundo de los mecanismos de adhesión entre el polímero y los constituyentes inorgánicos utilizados como micro y nanorrefuerzos. Por otra parte, la interacción entre ambos componentes de refuerzo es compleja y depende de las proporciones de cada uno de ellos y de cómo se asocian para actuar sinérgicamente cuando se trata de disipar la energía de un impacto. Ha sido necesario determinar la proporción óptima de cada uno de ellos. Un procedimiento que puede ser adecuado para evaluar la fiabilidad es el método estadístico de Weibull. También se ha determinado el método que asegure de forma adecuada una dispersión uniforme en la matriz. Este resultado sirve de base para la evaluación de los procesos de adhesión y de los mecanismos de disipación de energía



frente a impactos a baja velocidad necesarios para una caracterización integral del adhesivo.

2. DISTRIBUCIÓN DE WEIBULL

Con el fin de determinar la proporción óptima de cada una de las cargas, se realizará un análisis estadístico que, basado en la distribución de Weibull, permita seleccionar los porcentajes que mejor combinen prestaciones mecánicas y elevada fiabilidad. La distribución de Weibull es aplicable para el análisis de la fiabilidad en tamaños pequeños de muestras. Weibull propuso una función acumulativa de distribución de fallos F(t) que, aplicada a este caso, puede ponerse de la siguiente forma [10]:

$$F(t) = 1 - \exp\left[-\left(\frac{F - F_{O}}{\eta}\right)^{\beta}\right]$$
(1)

Donde F(t) es la probabilidad de fallo con una fuerza F, F es la fuerza aplicada, Fo el umbral de fuerza por debajo de la cual la probabilidad de fallo es cero, η es el parámetro de escala y β el Módulo de Weibull. Si para mayor fiabilidad se toma Fo= 0 y se toman dobles logaritmos, la ecuación queda:

$$Y = \ln \ln \left(\frac{1}{1 - F(t)}\right) = \beta \ln F - \beta \ln \eta$$
(2)

Si se representa Y frente a ln F, la pendiente de la recta obtenida por el método de mínimos cuadrados proporciona una estimación de la fiabilidad de la junta adhesiva. Su aplicación a los resultados muestrales obtenidos en los ensayos permite comprobar que los datos admiten un ajuste de regresión lineal y cumplen el modelo de Weibull.

3. PARTE EXPERIMENTAL

Se ha empleado una resina viniléster (CRYSTIC VE676T, Scott Bader, UK). Esta resina presenta una excelente resistencia química frente a sustancias ácidas, alcalinas y agentes oxidantes tanto a temperatura ambiente como a altas temperaturas. Es un material apropiado para la fabricación de composites de fibra reforzada así como para su uso en muchos procesos químicos de aplicaciones industriales. Se han fabricado 10 probetas de adhesivo en masa para cada uno de los casos siguiendo la norma EN ISO 527-2. Todas las probetas fueron curadas durante diez días, calibradas dimensionalmente, pesadas e identificadas.

Las cargas empleadas han sido nanoplatelets de grafeno (NG) y microesferas huecas de vidrio (MEV) como refuerzos en las matrices poliméricas. Los nanoplatelets de grafeno Avangrp© (AVANZARE Innovación Tecnológica SL, La Rioja, España), consisten en unas láminas de grafeno, con un tamaño de partículas de 2 a 5 µm de longitud y menos de 10 nm de espesor, las cuáles presentan un gran interés como posible sustitución a los nanotubos de carbono en nanocompuestos, debido a que poseen las excelentes propiedades mecánicas, estructurales, térmicas y eléctricas del grafito. Las microesferas huecas de vidrio (Hollow Microspheres Q-Cel® 5020FPS, Potters Europe, United Kingdom) presentan un diámetro de entre 5 y 115 µm. Se caracterizan por aportar un mayor volumen a la resina, modificando la densidad del adhesivo, además de mejorar las propiedades de resistencia al impacto, aumentando la capacidad de disipación de la energía.



Diferentes porcentajes de NG (entre 0,05 y 2 %) y de MEV (entre 1 y 10%) fueron añadidos a la resina viniléster. La resina (50g) y la correspondiente cantidad de refuerzo se añadieron en un vaso de precipitados y la mezcla resultante se agitó manualmente durante 3 minutos. El endurecedor se añadió al conjunto y se mezcló manualmente durante 1 minuto, vertiendo a continuación la mezcla en los moldes de las probetas. Tras el curado, las probetas fueron sometidas a ensayos de tracción empleando una máquina de ensayos modelo TN-MD (HOYTOM, Bilbao, España). Mediante un análisis estadístico basado en la distribución de Weibull, se han seleccionado los porcentajes más óptimos, de modo que su combinación pudiera ofrecer mejores propiedades.

Una vez obtenidos los resultados de dichos porcentajes, se realizaron dos tipos de probetas híbridas, según su modo de preparación que se muestran en la Fig. 1. En la Fig. 1a), la resina (50 g) y los porcentajes seleccionados de cada tipo de carga, se añadieron en un vaso de precipitados y la mezcla se agitó manualmente durante tres minutos. El endurecedor se añadió al conjunto y se mezcló manualmente durante otro minuto más, vertiéndolo finalmente en los moldes prefabricados de las probetas. En la Fig.1b), siguiendo el mismo proceso de mezclado, se realizaron un total de tres mezclas: dos de ellas (A y B), fueron mezclas iguales de la resina con el porcentaje de MEV selccionado en el estudio anterior. La tercera mezcla (C), se realizó en el vaso de precipitados restante, mezclando la resina con el porcentaje de NG elegido. Las mezclas se vertieron en el molde siguiendo el orden: A - C - B, dejando un tiempo de curado de varios minutos entre cada vertido.



a) b) Fig. 1.a) Probeta híbrida simple (PHS) v b) Probeta híbrida estructural (PHE)

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Tabla 1 resume los resultados de cálculo de las tensiones obtenidas en los ensayos de tracción de las probetas según las diferentes proporciones de microesferas huecas de vidrio (MEV) y nanoplatelets de grafeno (NG).

		s segun er por comenje	
% MEV	Tensión media (MPa)	% NG	Tensión media (MPa)
1	21,42	0,05	42,23
2	22,04	0,1	41,00
5	22,22	0,5	42,47
10	16,52	1	35,86
		2	35,90

Se puede observar que se consiguen las tensiones más elevadas con un porcentaje de 5 % en el caso de las MEV y con un 0,5 % de NG.



En la Tabla 2 se indican las ecuaciones de regresión lineal, el coeficiente de correlación lineal y el valor del módulo de Weibull obtenidos a partir de los ensayos de tracción de las probetas según las diferentes proporciones de microesferas huecas de vidrio (MEV) y de nanoplatelets de grafeno (NG).

Tipo de refuerzo	%	Rectas de regresión	Coeficientes de correlación	Módulo de Weibull (β)
MEV	1	y = 5,6251x - 30,438	0,983	5,6251
	2	y = 7,9907x - 42,976	0,8099	7,9907
	5	y = 6,8151x - 35,8	0,7987	6,8151
	10	y = 3,0468x - 15,78	0,8696	3,0468
NG	0,05	y = 7,1458x - 42,172	0,9685	7,1458
	0,1	y = 7,1675x - 42,037	0,8002	7,1675
	0,5	y = 7,8887x - 46,462	0,9005	7,8887
	1	y = 3,1594x - 18,248	0,8796	3,1594
	2	y = 5,6172x - 31,966	0,9119	5,6172

Tabla	2. /	Análisis	estadístico	de	W	
1 4014	M • 1	ATTGETTOTO	comunitie	uv		cibuli

Se observa que el porcentaje para cada uno de los refuerzos, que presenta la mayor fiabilidad, es decir con módulo de Weibull más elevado, es 2 %, en el caso de microesferas huecas de vidrio (MEV) y de 0,5%, para los nanoplatelets de grafeno (NG).

La Fig. 2 muestra dos imágenes tomadas mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) de la superficie de fractura de la resina con MEV (Fig.2.a) y con NG (Fig.2b). Se observa una distribución homogénea en ambos refuerzos y una buena adherencia entre las cargas y la resina viniléster.



a) x200 b) x2500 Fig.2. a) Micrografía SEM de la superficie de fractura del viniléster con microesferas huecas de vidriodel 2% y b) Micrografía SEM de la superficie de fractura del viniléster con nanoplatelets de grafeno del 0,5%

Una vez seleccionados los porcentajes más adecuados de cada carga (2% de MEV y 0,5% de NG) se realizaron dos tipos de probetas híbridas: probetas híbridas simples (PHS) y las probetas híbridas estructurales (PHE), obteniendo valores de tensiones medias de 32,79 y 38,65 MPa respectivamente. A continuación, en la Tabla 3, se muestran las ecuaciones de regresión lineal, el coeficiente de correlación lineal y el valor del módulo de Weibull de dichas probetas. Ambos casos presentan valores de fiabilidad similares.



	Rectas de regresión	Coeficientes de correlación	Módulo de Weibull(β)
PHS	y = 6,1326x - 35,109	0,9632	6,1326
PHE	y = 6,7145x - 40,798	0,8916	6,7145

Tabla 3. Análisis estadístico de Weibull para las probetas híbridas

5. CONCLUSIONES

- Se ha desarrollado una metodología para realizar probetas en masa empleando nanoplatelets de grafeno (NG) y microesferas huecas de vidrio (MEV) como refuerzo.
- Se ha determinado la proporción óptima de cada una de las cargas y se ha evaluado la fiabilidad de las proporciones empleando el método estadístico de Weibull. Se ha observado que los porcentajes que aportan mejores propiedades mecánicas y elevada fiabilidad son 2% para microesferas y 0,5% para grafeno.
- Se han realizado probetas híbridas añadiendo estos dos porcentajes y se ha obtenido un material estructural con buenas propiedades y con una menor proporción global de cargas introducidas en el polímero.

REFERENCIAS

[1] KINLOCH A.J., MOHAMMED R.D., TAYLOR A.C (2005). The effect of silica nano particles and rubber particles on the toughness of multiphase thermosetting epoxy polymers. *Journal of materials science LETTERS*.

[2] KIM J., YIM B., KIM J., KIM J. (2012) The effects of functionalized graphene nanosheets on the thermal and mechanical properties of epoxy composites for anisotropic conductive adhesives (ACAs). *Microelectronics Reliability 52, pp. 595–602.*[3] PARK S., RUOFF R.S (2009). Chemical Methods for the Production of Graphenes. *Nat. Nanotechnol. 4, pp. 217–224.*

[4] POTTS J.R., DREYER D.R., BIELAWSKI C.W., RUOFF R.S. (2011) Graphenebased polymer nanocomposites. *Polymer 52 pp. 5-25*.

[5] ALLEN M., TUNG V., KANER R. (2010). Honeycomb Carbon: A Review of Graphene. *Chem. Rev. 110, pp132–145.*

[6] HU H., WANG X., WANG J., WAN L., LIU F., ZHENG H., CHEN R., XU C. (2010) Preparation and properties of graphene nanosheets–polystyrene nanocomposites via in situ emulsion polymerization. *Chemical Physics Letters* 484, pp 247–253.

[7] UDENSI S.C., NNANNA L.A (2011). SEM Studies of Tensile Fractured Surfaces of Expanded Graphite/Acrylonitrile/Methyl Methacrylate Nanocomposites Prepared via in-Situ Polymerization. *American Journal of Materials Science 1, pp 123-127*.

[8] PROLONGO S.G., MORICHE R., JIMÉNEZ-SUÁREZ A., SÁNCHEZ M., UREÑA (2014) A. Advantages and disadvantages of the addition of graphene nanoplatelets to epoxy resins. *European Polymer Journal 61, pp 206-214.*

[9] KUILLA T., BHADRA S., YAO D., KIM N., BOSE S., LEE J. Recent Advances in Graphene Based Polymer Composites. *Prog.Polym. Sci.* 35, pp 1350–1375

[10] INSHT. NTP 331 (1994) Fiabilidad: la distribución de Weibull. Centro Nacional de Condiciones de Trabajo. Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo.


Effect of graphite nanoplates (GNP) and carbon nanotubes (CNT) on polypropylene composites

L. C. Herrera-Ramírez¹, P. Castell², J. P. Fernández-Blázquez¹, A. Fernández^{2, 3}, R. Guzmán de Villoria¹

- 1. IMDEA Materials Institute, C/Eric Kandel 2, 28906 Getafe (Madrid), Spain.
- 2. Fundación AITIIP, C/Romero 12, 50720 Zaragoza, Spain
- 3. University of Zaragoza, Escuela de Ingeniería y Arquitectura, Av. María de Luna 3, 50018 Zaragoza, Spain

roberto.guzman@imdea.org

ABSTRACT

In this work, graphite nanoplates (GNP) and carbon nanotubes (CNT) have been used to produce polypropylene (PP) composites. A two-step masterbatch technique has been followed for the production of the composites. In the first step, an extrusion process has been used to disperse the GNP and the CNT within the polypropylene and produce PP/GNP and PP/CNT masterbatches. Afterwards, different weight fraction specimens were fabricated (0, 0.5, 1, 2.5 and 5 wt.%) by injection moulding.

An increase in the fracture toughness of up to 25% and 55% for GNP and CNT nanocomposites, respectively, is achieved.

KEYWORDS: Graphite nanoplates, Carbon nanotubes, Polymer-matrix composites, fracture toughness, digital image correlation

1. INTRODUCTION

In recent years, materials researchers have focused their interest on polymer nanocomposites, being graphene a promising nanofiller due to its outstanding mechanical, electrical and thermal properties. However, single-layer graphene production is still really far to be efficiently scaled up. Thus, it is necessary to look for other graphene-based nanofillers as alternatives. Among all these graphene-based nanofillers, graphite nanoplates (GNP), consisting of small stacked graphene flakes, have attracted a lot of attention because of the combination of the layered structure and properties of single-layer graphene with cost-effectiveness and relatively easy production. However, despite the potential properties of graphite nanoplates, approaches followed to integrate GNP in a thermoplastic, such as in situ polymerization, solvent mixing or melt mixing with pre-mixing steps have low yield and high production costs due to the large amount of solvents and/or energy required for the dispersion of nanofillers. One technique for the dispersion of fillers in a polymer is the masterbatch approach. This technique consists in a first step where a mixture, the masterbatch, with a high amount of nanofiller is produced, followed by dilution of the



masterbatch in the polymer matrix by melt mixing.

The main objective of the research reported here were characterize the fracture toughness of polypropylene (PP) nanocomposites, with graphite nanoplates and carbon nanotubes (CNT) prepared by an industrial masterbatch technique.

2. METHODS

2.1 Materials and processing of nanocomposites

For the production of the PP/GNP composites, we used a commercially-acquired polypropylene homopolymer (Borealis). In the case of the PP/CNT composites, we used as matrix a commercially available PP impact copolymer (Lyondel Basell).

Graphite nanoplates and multi-walled carbon nanotubes, were purchased from Avanzare and Nanocyl (Belgium), respectively.

PP/GNP and PP/CNT masterbatches with a content of 5 and 10 wt. %, respectively, were prepared by extrusion-compounding using a commercial machine. The extruded material was immediately quenched in water at room temperature, dried and cut into small pellets.

Nanocomposites, with the desired amount of nanofiller (0.5, 1, 2.5 and 5 wt.%), were obtained by diluting the masterbatch pellets in neat PP.

2.2 Fracture toughness characterization and fractographic analysis

Single-edge notch bending specimens were tested with a span to width ratio of 4. The tests were carried out, under displacement control, at a cross-head speed of 1 mm/min. The S_{pb} parameter method [1–3] was applied in order to determine the fracture toughness of the processed materials. Details of this testing procedure can be found elsewhere [4].

The fracture surfaces of the tested specimens were analysed by scanning electron microscopy (EVO MA15, Zeiss). After being tested, the specimens were cryo-fractured at high speed, to ensure brittle surfaces. This procedure was carried out in order to easily identify the ductile fracture surface generated in the fracture tests. Afterwards, the samples were sputter-coated with a thin layer of gold.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1 Mechanical properties

The analysis of the fracture behaviour of the PP/GNP nanocomposites shows that increasing the amount of GNP, up to 2.5 wt.%, the energy required for the initiation of the crack growth is increased, reaching a maximum of 25% for 1 wt.% of GNP. However, a further increase in the GNP amount leads to a drastic decrease in the energy, which is lower than neat PP [4]. In the case of the PP/CNT nanocomposites, the best result, that is a fracture toughness a 55 % higher than that of neat PP, with a loading of just 0.5 wt.% CNT, is larger than the highest improvement obtained for PP/GNP composites.



3.2 Fractographic analysis

From the analysis of the fracture surfaces of the material (Fig. 1), performed by scanning electron microscopy (SEM), the crack growth mechanism is identified as matrix ductile tearing by nucleation of voids, at the weakest points of the material, and the subsequent void growth by plastic deformation of the polymer around the void [5]. In the nanocomposites, this nucleation of voids takes place by the debonding of the filler particles from the matrix.



Fig. 1 SEM images of a) PP/GNP nanocomposites and b) PP/CNT nanocomposites. In a) several GNP agglomerates that have been debonded can be observed and in b) a CNT cluster can be seen.

4. CONCLUSIONS

The fracture behaviour of polypropylene nanocomposites have been analysed. Graphite nanoplates and carbon nanotubes were added to the matrix following an industrial approach as it is the masterbatch technique. In order to measure the fracture toughness, the load separation S_{pb} parameter method has been successfully applied in the produced



nanocomposites. The fracture toughness, measured as J_{IC} , is improved by the addition of GNP up to a value of 2.5 wt.%. The highest fracture toughness value have been obtained for the 1 wt.% GNP/PP nanocomposite (25% of improvement compared to the neat PP specimens), which is also the material with the largest plastic deformation zone. At a 5 wt.% content of GNP, the fracture toughness sharply decreases, which is attributed to the presence of large GNP agglomerates that constraint plastic flow of polymeric fibrils. The addition of CNT improves the fracture toughness of PP, for all nanofiller loadings, up to a 55% improvement for the 0.5 wt.% PP/CNT composite, which also has the largest deformed region. It was observed that CNT agglomerates promote plastic deformation of the matrix during the fracture process, similarly as the cavitation or debonding mechanism of microparticles dispersed in a thermoplastic polymer.

ACKNOWLEDGEMENTS

This work was supported by the European Commission under the 7th Framework Program, NFRP project (PICIG12-GA-2012-33924). R.G.V. gratefully acknowledges the Spanish Ministry of Science and Innovation for financial funding through the Ramon y Cajal Fellowship. J.P.F-B thanks the support by "Marie Curie" Amarout Programme. The authors would like to thank A. Salazar (URJC) for discussions in the fracture test methodology.

REFERENCES

- [1] M.H. SHAROBEAM, J.D. LANDES (1991), The load separation criterion and methodology in ductile fracture mechanics, *Int. J. Fract.* 47, pp 81–104.
- [2] M.H. SHAROBEAM, J.D. LANDES (1993) The load separation and η pl, *Int. J. Fract. 59, pp 213–226.*
- [3] A. SALAZAR, J. RODRÍGUEZ, The use of the load separation parameter Spb method to determine the J–R curves of polypropylenes, *Polym. Test. 27, pp 977–984*.
- [4] L.C. HERRERA-RAMÍREZ, P. CASTELL, J.P. FERNÁNDEZ-BLÁZQUEZ, Á. FERNÁNDEZ, R. GUZMÁN DE VILLORIA (2015) How do graphite nanoplates affect the fracture toughness of polypropylene composites?, *Compos. Sci. Technol.* 111, pp 9–16.
- [5] R.A.C. DEBLIECK, D.J.M. VAN BEEK, K. REMERIE, I.M. WARD (2011) Failure mechanisms in polyolefines: The role of crazing, shear yielding and the entanglement network, *Polymer. 52, pp 2979–2990.*



Distribución del nano-refuerzo y control del peso molecular en nano-compuestos de polietileno mediante polimerización in-situ con catálisis metalocénica

M. Herrero¹, K. Nuñez², R. Gallego², J. C. Merino^{1,2}, J. M. Pastor^{1,2}

¹Departamento de Física de la Material Condensada, Escuela de Ingenierías Industriales, Universidad de Valladolid, España. ²Fundación para la Investigación y Desarrollo en Transporte y Energía (CIDAUT), Parque Tecnológico de Boecillo, Valladolid, España

RESUMEN

A pesar de que el polietileno es el polímero más utilizado en la industria, las propiedades mecánicas que ofrece este material no posibilitan su aplicación en algunos sectores como el de la automoción. Hoy en día existen dos líneas importantes de investigación que persiguen este objetivo. La primera es la modificación del polímero durante la polimerización y la segunda a través de la obtención de un mezclado físico que permita la inclusión de cargas reforzantes en la matriz. Durante los últimos años nuestro grupo ha desarrollado una vía de modificación de PE que incluye la adición de una nano-carga durante el proceso de síntesis. De esta manera la nano-carga, además de actuar como reforzante, sustenta el sistema catalizador permitiendo obtener nano-compuestos de peso molecular elevado. En el presente trabajo se presentan dos nuevas técnicas, la polimerización no isotérmica y/o el uso de cantidades adicionales de co-catalizador, que permiten el control sobre el peso molecular del polímero final sin la utilización de agentes de transferencia.

Se puede afirmar que el proceso de polimerización *in-situ* para la obtención de nanocompuestos de polietileno, bajo las condiciones que describe este trabajo, permite obtener materiales con un balance excelente entre propiedades mecánicas y reológicas.

PALABRAS CLAVE: polietileno, nano-compuestos, polimerización in-situ.

1. INTRODUCCIÓN

Los primeros estudios sobre polimerización *in-situ* demostraron la posibilidad de obtener compuestos nano-reforzados con distintas cargas (caolinita, sílice, esferas de vidrio, grafito, hidróxido de magnesio), sin embargo, los heteroátomos presentes en la reacción afectaban gravemente la productividad de la misma [1]. La introducción de los catalizadores metalocénicos permitió incrementar la productividad de las reacciones. Sin embargo, la obtención de polímeros de peso molecular tan elevado presentaron graves problemas de procesado debido a su elevada viscosidad. No fue hasta principios de siglo cuando se publicaron los primeros trabajos sobre polimerización *in-situ* en los que se controlaba de forma efectiva el peso molecular mediante agentes de transferencia



[2]. El objetivo de este trabajo es la presentación de dos nuevas estrategias para la preparación de nano-compuestos de polietileno/sepiolita, que permitan el control sobre el peso molecular del compuesto final.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1 Reactivos

El refuerzo utilizado para la preparación de nano-compuestos de PE fue una sepiolita comercial (Pangel HV CDT-110) suministrada por TOLSA S.A., las fibras fueron secadas a vacio durante 24 horas a 80°C antes de su tratamiento. El catalizador, Bis(ciclopentadienil)zirconio (IV), fue suministrado por Aldrich, y el co-catalizador, metilaluminoxano (MAO) por AzkoNobel. El tolueno fue secado por destilación con sodio-benzofenona en atmósfera de nitrógeno. El etileno, grado de polimerización, fue suministrado por Air Liquid y se utilizó tras su paso por una trampa para la eliminación de oxígeno y agua.

2.2 Pretratamiento de las nano-cargas

El proceso de inmovilización del MAO en la nano-carga se explica en nuestros trabajos anteriores.

2.3 Polimerización

La polimerización de los nano-compuestos se llevó a cabo bajo las condiciones explicadas en PCT 201207338 [4]. La Tabla 1 muestra las propiedades térmicas y morfológicas para los diferentes nano-compuestos sintetizados.

2.4 Preparación de las probetas

Se realizó un proceso de aditivación de los nano-compuestos para prevenir la oxidación y/o degradación térmica durante el moldeo. Para tal fin, se preparó una mezcla de los nano-compuestos con un 0,5% en peso de los estabilizantes Irganox 1010 e Irgafox 168 en un mezclador interno (190°C y 60rpm durante 5 minutos). El ciclo de moldeo, en prensa de platos calientes, consistió en el calentamiento del polímero durante 3 minutos a 190°C sin presión y compresión posterior durante 5 minutos. Las probetas moldeadas se enfriaron a temperatura ambiente y se mecanizaron bajo los requerimientos de cada test.

2.5 Caracterización

Los ensayos calorimétricos (DSC, SSA) y termogravimétricos (TGA) se realizaron con equipos Mettler Toledo bajo atmósfera de nitrógeno. Para evaluar la morfología se empleó la microscopia diferencial de barrido (SEM) tras el metalizado de las muestras. El índice de fluidez del polímero se evaluó a 190°C utilizando un peso de 2,16 kg de acuerdo a la ISO1133. Las distribuciones del peso molecular se determinaron mediante cromatografía de permeación en gel y las propiedades mecánicas se midieron, de acuerdo a UNE-EN ISO 527-1 y 527-2, con una máquina universal de ensayos.



	Muestra	T _m (°C)	Т _с (°С)	ΔH_m (J/g)	X %	% Carga	Productivid ad	Mw g/mol	P.I.
	PE_50-100°C	139.8	108.0	284	96.9	-	8.51x10 ³	9.6x10 ⁴	4.14
	SN2PE_2:1_50-100°C	144.1	108.8	254	92.1	3.5 ± 0.7	9.12x10 ³	1.9x10 ⁵	3.20
Perfil 1"	PE_100°C	132.4	103.7	260	88.5	-	7.68x10 ³	$4.4 x 10^4$	3.90
	SN2PE_2:1_100°C	135.0	104.3	273	93.1	2.9 ± 0.1	1.95x10 ⁴	$6.5 x 10^4$	2.84
Co-	SN2PE_2:1_50-100°C	144.1	108.8	254	92.1	3.5 ± 0.7	9.12x10 ³	1.9x10 ⁵	3.20
catalizad. Adicional	NMSN2PE_2:1_50- 100°C	139.9	109.0	212	80.5	7.5 ± 0.8	6.68x10 ³	7.1x10 ⁵	2.03
	PE	139.8	108.0	284	96.9	-	$8.50 ext{x} 10^3$	$9.6 \mathrm{x} 10^4$	4.14
	N2PE_1:2	142.2	107.9	266	94.4	1.8 ± 0.2	1.10×10^4	-	-
T.T. carga	N2PE_1:1	142.2	107.2	261	93.1	2.3 ± 0.4	9.30x10 ³	-	-
	N2PE_2:1	144.1	108.8	254	92.1	3.5 ± 0.7	9.12x10 ³	1.9x10 ⁵	3.20
	N2PE_4:1	144.7	105.4	216	80.6	8.4 ± 0.1	4.80x10 ³	3.7x10 ⁵	2.06
Misma cantidad	N4PE_2:1	144.7	108.7	230	90.5	8.3 ± 0.2	6.59x10 ³	2.8x10 ⁵	2.76
final de carga	N2PE_4:1	144.7	105.4	216	80.6	8.4 ± 0.1	4.80x10 ³	3.7x10 ⁵	2.06
	N0.5PE_2:1	144.4	109.1	290	99.6	1.0 ± 0.3	$1.12 x 10^4$	-	-
Cantidad final de carga	N1PE_2:1	144.9	109.6	286	98.3	1.6 ± 0.1	$1.36 x 10^4$	-	-
	N2PE_2:1	144.1	108.8	254	92.1	3.5 ± 0.7	9.12x10 ³	1.9x10 ⁵	3.20
	N3PE_2:1	144.6	108.9	241	91.3	4.5 ± 0.1	7.06x10 ³	-	-
	N4PE_2:1	144.7	108.7	230	90.5	8.3 ± 0.2	6.59x10 ³	2.8x10 ⁵	2.76
	N5PE_2:1	142.1	109.8	194	80.5	17.6 ± 0.3	3.22x10 ³	5.1 x10 ⁵	2.23

Tabla 1. Propiedades térmicas y morfológicas de los nano-compuestos sepiolita/PE

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Polimerización no isoterma

Es conocido que la temperatura es un parámetro del proceso de polimerización que influye tanto en la activación del catalizador como en la productividad de la reacción, y consecuentemente tiene efecto sobre la estructura final del polímero. Para seleccionar las temperaturas de polimerización se debe tener en cuenta que a baja temperatura el catalizador presenta un único centro activo. Sin embargo, a alta temperatura, se incrementa la actividad del catalizador pudiendo coexistir varios centros de polimerización, y consecuentemente se produce una disminución del peso molecular de los nano-compuestos. En la Figura 1(a) se puede apreciar como la polimerización a 50°C produce nano-compuestos con peso molecular más elevado (0,5g/10min) que a 100°C (30g/10min), mientras que el proceso no isotermo conduce a una distribución intermedia más ancha. La combinación de cadenas de alto y bajo peso molecular proporciona un balance entre propiedades mecánicas y reológicas.

3.2 Co-catalizador adicional

La segunda propuesta para el control del peso molecular consistió en el empleo de cantidades adicionales de MAO al sistema catalítico. En la Figura 1 (b) se aprecia como la adición de MAO produce una disminución del peso molecular, a la vez que aumenta la polidispersidad.



Las diferencias entre los nano-compuestos con y sin MAO adicional (SN2PE_2:1_50-100°C Y NMSN2PE_2:1_50-100°C respectivamente) se recogen en la Tabla 1. La primera consecuencia de la adición extra de MAO fue el incremento de la productividad, debido al aumento del número de centros activos. Asimismo fue el responsable de la disminución en el porcentaje de la nano-carga en el polímero final (3,5%) con respecto a su homólogo sin MAO (7,5%) adicional.

También se aprecia la disminución de la cristalinidad en el nano-compuesto sin MAO adicional debido a la inmovilidad de las cadenas. El estudio de los índices de fluidez mostró que el nano-compuesto con MAO adicional (SN2PE_2:1_50-100°C) posee la capacidad de fluir (7,3g/10min), mientras que su homólogo sin MAO adicional no fluye, y por lo tanto, su campo de aplicación es limitado



Fig. 1. Curvas GPC. Efecto de (a) Temperatura (b) Co-catalizador adicional (c) Tratamiento de la sepiolita d) Cantidad de carga en el nano-compuesto

3.3 Tratamiento del nano-refuerzo

Los resultados recogidos en la Tabla 1 muestran cómo el tratamiento de la carga (g de arcilla:ml de MAO) determina la cantidad final de la misma en el nano-compuesto. Como ya se ha explicado, el aumento en la cantidad de MAO ofrece mayor número de centros activos, aumentando la productividad de la reacción y disminuyendo la cantidad del nano-refuerzo en el polímero final.

Para demostrar que las propiedades del nano-compuesto final no dependen exclusivamente de la cantidad final de carga, se prepararon dos materiales con la misma



cantidad de carga y distintos tratamientos. Se observó que la muestra N4PE_2:1 tiene los valores más altos de módulo y elongación a la rotura. Esta diferencia se debe a la mejor interacción entre la matriz y la nano-carga por el tratamiento de la última.

3.4 Influencia de la cantidad de carga en el nano-compuesto

Los resultados de la caracterización de los seis nano-compuestos, con cantidades iniciales de 0,5, 1, 2, 3, 4, 5 gramos de sepiolita, se muestran en la Tabla 1. La primera observación importante fue las pequeñas variaciones en las propiedades térmicas de los nano-compuestos. En la Figura 2(b) se muestran las curvas SSA (autonucleación-recocidos sucesivos) para los diferentes nano-compuestos, y se puede apreciar que existe una única población cristalina, además el incremento en la cantidad de sepiolita no promueve la formación de nuevos cristales capaces de modificar la endoterma de fusión. Otra observación importante es que porcentajes finales de sepiolita entre el 1 y 1,5% en peso tienen un efecto nucleante, que incrementa ligeramente la cristalinidad y la entalpía de fusión con respecto al PE. A mayor porcentaje la nano-carga deja de actuar como agente nucleante y se convierte en un defecto del sistema cristalino. También se puede apreciar cómo el aumento en la cantidad de sepiolita produce un aumento del peso molecular en el polímero final. Este fenómeno está representado en la Figura 1(d) y es debido a la protección que ofrece la sepiolita frente a las reacciones de terminación.



Fig. 2. Nano-compuestos de PE obtenidos con diferentes cantidades de sepiolita (a) Curvas DSC (b) Curvas SSA

El estudio sobre las propiedades mecánicas ha mostrado que el módulo aumenta con la cantidad de sepiolita. Este fenómeno ha sido ampliamente reportado en nanocompuestos obtenidos por diferentes métodos, con diferentes matrices y una amplia variedad de nano-cargas. En la Figura 3(a) se puede observar que se produce un aumento del módulo con bajos porcentajes de sepiolita incorporada debido al efecto nucleante. Sin embargo, a mayores porcentajes, el módulo presenta un crecimiento sigmoideo hasta alcanzar un plateau, ya que la se produce un compromiso entre la disminución de la cristalinidad y el aumento de la nano-carga.

En cuanto a la ductilidad se los nano-compuestos se observó que bajos porcentajes de carga producen un descenso de la elongación a la rotura como consecuencia del efecto



nucleante, posteriormente, se alcanza un máximo como resultado del incremento de la movilidad de las cadenas. Finalmente, al superar porcentajes de carga del 3,5% se produce una disminución progresiva de la elongación a la rotura debido a la inmovilidad producida por el exceso de nano-carga.



Fig. 3. Dependencia del (a) módulo y la (b) elongación a la rotura con la cantidad de sepiolita

Atendiendo a las propiedades, se puede concluir que existe un porcentaje de carga óptimo. El nano-compuesto con un 3,5% de sepiolita presenta una ductilidad similar al PE y una mejora del 40% en el módulo de Young frente al mismo. Este resultado es consecuencia de la alta dispersión e interacción entre la nano-carga y la matriz polimérica.

4. CONCLUSIONES

Este estudio ha mostrado dos nuevas estrategias para el control efectivo del peso molecular en nano-compuestos de polietileno por polimerización *in-situ*. Tanto la polimerización no isoterma como la presencia de MAO extra en el medio de reacción han permitido obtener cadenas poliméricas más cortas, mejorando así las propiedades reológicas de los nano-compuestos, sin pérdidas en las propiedades mecánicas. Además, se ha demostrado que el incremento en el peso molecular es proporcional a la cantidad inicial de nano-carga e inversamente proporcional al número de centros activos generados en la superfície de la misma.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al "Ministerio de Economía y Competitividad" el apoyo financiero al proyecto MAT2011-28212.

REFERENCIAS

[1] A. MICHAEL, G. BEYER, C. HENRIST, R. CLOOTS, A. RULMONT, R. JÉRÔME, P.DUBOIS. (2001). *Macromol. Rapid. Commun.* 22, 643-646.

[2] K. NUÑEZ, R. GALLEGO, J.M. PASTOR, J.C. Merino. (2014). Appl. Clay Sci., 101 73-81



Dispersión y caracterización de una resina benzoxacina nanorreforzada con grafeno

V. García¹, M.R. Gude¹, A. Ureña²

- 1. Fundación para la Investigación, Desarrollo y Aplicación de Materiales Compuestos (FIDAMC), España
- 2. Dpto. de Matemática Aplicada, Ciencia e Ingeniería de los Materiales y Tecnología Electrónica, Universidad Rey Juan Carlos, España vanessa.garcia.external@fidamc.es

RESUMEN

En el presente trabajo se ha estudiado el efecto de la adición de dos tipos diferentes de nanoláminas de grafeno en la conductividad eléctrica y propiedades térmicas de la benzoxacina. Se han preparado nanocomposites con un 0,5 y 2% en peso ambos tipos de grafeno y se ha observado que la conductividad eléctrica aumenta cinco órdenes de magnitud y la conductividad térmica se duplica con la adición de un 2% de grafeno.

PALABRAS CLAVE: Benzoxacina, grafeno, calandra, conductividad eléctrica, propiedades térmicas.

1. INTRODUCCIÓN

El grafeno es una lámina de espesor atómico donde cada átomo de carbono se une a otros tres átomos de carbono mediante enlaces sp² para formar una estructura plana semejante a la de un panal de abeja. Este material bidimensional fue aislado por primera vez en 2004 y desde entonces ha atraído un tremendo interés debido a su excepcional resistencia mecánica (~ 130 MPa), elevada conductividad eléctrica (superior a 6000 S/cm) y conductividad térmica (~ 5000 W/mK), así como buena resistencia química. Una de las aplicaciones más prometedoras del grafeno es su uso como refuerzo en nanocomposites de matriz polimérica, ya que puede aportar una mejora sustancial de las propiedades mecánicas, térmicas y eléctricas del material compuesto [1, 2]. Pero las propiedades y el comportamiento de los nanocomposites grafeno/polímero, no sólo dependen de la calidad de la matriz polimérica y del grafeno empleado como refuerzo, sino también del grado de dispersión, porcentaje de refuerzo y de la unión en la intercara refuerzo-matriz [3].

Las benzoxacinas son resinas termoestables que han sido introducidas recientemente en la industria aeronáutica para aplicaciones en las que no se pueden utilizar resinas epoxi debido a los requerimientos FST (fuego, humo, toxicidad). El ciclo de curado de las benzoxacinas es similar al de las resinas epoxi, pero además presentan una combinación de propiedades muy interesantes, como son: buena estabilidad térmica, baja contracción



volumétrica durante el curado, buenas propiedades mecánicas, alta versatilidad en el diseño molecular y baja absorción de agua [4, 5].

El objetivo de este trabajo es estudiar la influencia de la adición de dos tipos de nanoláminas de grafeno con distinto espesor, área lateral y grado de pureza en la conductividad eléctrica y propiedades térmicas de la resina benzoxacina procesada empleando una calandra de tres rodillos.

2. EXPERIMENTAL

2.1 Materiales y fabricación

Se ha utilizado una resina termoestable basada en benzoxacina que ha sido suministrada por Henkel Corporation y está formulada para ser utilizada como matriz en materiales compuestos fabricados mediante procesos de RTM (moldeo por transferencia de resina) y LRI (infusión de resina líquida).

Se han empleado dos tipos de nanoláminas de grafeno con diferente morfología suministradas por dos proveedores distintos: XG-Sciences (xGnP® Graphene Nanoplatelets, Grade M, 15 μ) y Avanzare (AvanGRAPHENE -few layers), cuyas características están detalladas en la Tabla 1:

Identificación Grafeno	Suministrador	Pureza (%)	Espesor promedio partículas (nm)	Tamaño lateral promedio (µm)	
GrX	XG-Sciences	99.5	< 6	15	
GrA	Avanzare	95	< 2	20	

Tabla 1. Características de las nanoláminas de grafeno

Con objeto de obtener una buena dispersión y exfoliación del grafeno en la matriz, se utilizó una calandra de tres rodillos EXAKT 80E (Exakt Advanced Technologies GmbH, Germany). Se realizaron siete pasadas variando el gap entre rodillos desde 120 hasta 15 μ m [6]. Posteriormente, las mezclas se desgasificaron a 100°C durante 15 minutos empleando vacío y se realizó el curado de las mismas siguiendo el ciclo de curado recomendado por el fabricante. Los nanocomposites preparados contienen un 0,5 y 2% en peso de ambos tipos de grafeno (GrX y GrA), y se han designado como BzGrX-0.5, BzGrA-0.5, BzGrX-2 y BzGrA-2.

2.2 Caracterización

Para caracterizar los dos tipos de nanoláminas de grafeno se ha utilizado la microscopía electrónica de transmisión (TEM) y la difracción de rayos X (DRX). El estudio del grado de dispersión y morfología de los distintos nanocomposites fabricados se llevó a cabo empleando DRX. El espectro de difracción fue medido con un difractómetro X'Pert PRO y el intervalo de medida se fijó desde el ángulo (20) de 10° hasta 80°. La morfología de las nanoláminas de grafeno fue evaluada mediante un microscopio electrónico de transmisión Philics Tecnai 20.

Las propiedades térmicas de los nanocomposites, concretamente la temperatura de transición vítrea (T_g) , fueron evaluadas mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC), empleando un calorímetro Q2000 de TA Instruments.



conductividad eléctrica fue determinada mediante electrómetro Keithley 2400.

La conductividad térmica se medió con un equipo Hot Disk TPS- 2500 y la

3. RESULTADOS

3.1 Caracterización del grafeno

La calidad de los dos materiales grafénicos empleados se evaluó empleando DRX y TEM. La Figura 1 muestra el espectro de difracción de RX de ambos tipos de grafeno y en ella puede observarse el pico característico a $2\theta \sim 26,6^{\circ}$ que corresponde a la familia de planos (002) del grafito, lo que indica que tanto GrX como GrA no se encuentran completamente exfoliados. Además, la anchura de este pico es mayor para GrA, lo que indica que está formado por un mayor número de láminas de grafeno [7].



Figura 1. Espectro de difracción de RX de los dos tipos de materiales grafénicos.

La Figura 2 muestra las micrografías de TEM de los dos tipos de nanoláminas de grafeno. En las imágenes claramente se observa la típica morfología arrugada del grafeno (figura 2a) y, de acuerdo con la imagen 2b se observa que el material grafénico GrA está formado por algunas nanoláminas que contienen aproximadamente once láminas de grafeno.

3.2 Análisis del grado de dispersión del grafeno

Los patrones de difracción de RX de todos los nanocomposites preparados se muestran en la Figura 3. El pico más ancho, cuyo máximo se encuentra aproximadamente a $2\theta=20^{\circ}$, es debido a la dispersión causada por las moléculas de benzoxacina curada, mientras que el pico de difracción a $26,5^{\circ}$ (2θ) se corresponde, como ya se ha comentado anteriormente, con los planos grafíticos (002) de las nanopartículas grafénicas. Este pico es menos acusado para los nanocomposites fabricados con GrA, lo que indica que se ha conseguido una mayor exfoliación para los composites fabricados con este tipo de material grafénico. Para comprobar que no existe una decantación de la nanoláminas grafénicas durante el proceso de curado, se ha analizado el espectro de difracción de la parte superior e inferior (a lo largo del espesor) de todas las muestras, pero no se han obtenido diferencias, lo que indica que no se produce decantación apreciable durante el curado.





Figura 2. Imágenes de TEM de los dos tipos de materiales grafénicos: GrX (a) y GrA (b).



Figura 3. Espectro de DRX de los diferentes nanocomposites.

3.3 Propiedades de los nanocomposites GNPs/benzoxacina

Para determinar la temperatura de transición vítrea y el grado de curado de todos los nanocomposites fabricados se realizaron ensayos de DSC. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 2. La adición de grafeno provoca una disminución de la Tg pero un aumento del grado de curado, lo que puede estar relacionado con el hecho de que el grafeno tenga un efecto catalítico durante el curado. Para confirmar esta hipótesis se están llevando a cabo estudios de la cinética de curado. No obstante, algunos estudios anteriores indican que la disminución en la temperatura de transición vítrea puede ser debida a la baja interacción entre el nanorrefuerzo y la matriz [8].

Por otra parte, se ha comprobado que el dopado de la benzoxacina con grafeno provoca un claro aumento de la conductividad térmica, tal y como se observa en la Figura 4. La conductividad térmica de la resina benzoxacina a temperatura ambiente es de 0,224 W/mK, pero cuando se le adiciona un 2% de grafeno GrX este valor aumenta hasta 0,333W/mK, lo que supone un aumento del 50% respecto a la resina pura.

Tabla 2. Temperatura de transición vítrea y grado de curado de los



nanocomposites						
Muestra	$T_g (^{\circ}C)$	α (-)				
Bz pura	220,3	90,7				
BzGrA-0.5	218,7	93,0				
BzGrX-0.5	220,1	98,0				
BzGrA-2	207,4	95,9				
BzGrX-2	213.2	98 7				





Figura 4. Conductividad térmica de los nanocomposites grafeno/benzoxacina.

Se han medido también las propiedades eléctricas de los nanocomposites y se observa que para las muestras con un 2% de GrX la conductividad aumenta seis órdenes de magnitud, alcanzando valores de 3×10^{-3} S/cm, tal y como se muestra en la Figura 5. Estos resultados demuestran que el número de contactos físicos entre láminas de grafeno aumenta según aumenta la cantidad de grafeno añadida y las cargas eléctricas pueden fluir con mayor facilidad a través del nanocomposite [9].

4. CONCLUSIONES

Se han fabricado nanocomposites grafeno/benzoxacina empleando dos tipos de grafeno con diferentes características. Los resultados obtenidos muestran que con el grafeno GrA se obtiene una mejor dispersión, a la vista de los resultados de DRX. La adición de un 2% de grafeno aumenta sustancialmente tanto la conductividad térmica como eléctrica de los nanocomposites, especialmente de aquellos fabricados con el grafeno GrX.

AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer a Henkel Corporation el suministro de la resina utilizada en este trabajo de forma gratuita, y al Instituto IMDEA Materiales permitir el uso del equipo Hot Disk.





Figura 5. Conductividad eléctrica de los nanocomposites grafeno/benzoxacina.

REFERENCIAS

- 1. POTTS J.R., DREYER D.R., BIELAWSKI C.W. Y RUOFF R.S. (2011) Graphenebased polymer nanocomposites. *Polymer*, 52, pp. 5-25.
- CHANDRASEKARAN S., SEIDEL C. Y SCHULTE K. (2013) Preparation and characterization of graphite nano-platelet (GNP)/epoxy nano-composite: Mechanical, electrical and thermal properties. *Eur. Polym. J.*, 49, pp. 3878-3888.
- 3. HUANG X., YIN Z., WU S., QI X., HE Q., ZHANGQ., YAN Q., BOEY F. Y ZHANG H. (2011) Graphene-Based Materials: Synthesis, Characterization, Properties, and Applications. *Small*, 7, pp.1876-1902.
- ISHIDA H. (2011) Overview and historical background of polybenzoxazine research, en *Handbook of benzoxazine resins* (ed. Ishida H. y Agag T.) pp. 3-81, Elsevier B.V., Amsterdam.
- 5. WANG Y-H., CHANG C-M. Y LIU Y-L. (2012) Benzoxazinefunctionalized multi-walled carbon nanotubes for preparation of electricallycondutive polybenzoxazines. *Polymer*, *53*, *pp. 106-112*.
- PROLONGO S.G., JIMENEZ-SUAREZ A., MORICHE R. Y UREÑA A. (2013) In situ processing of epoxy composites reinforced with graphene nanoplatelets. *Compos. Sci. Technol.*, 86, pp. 185-191.
- PROLONGO S.G., JIMENEZ-SUAREZ A., MORICHE R. Y UREÑA A. (2014) Graphene nanoplatets thickness and lateral size influence on the morphology and behavior of epoxy composites. *Eur. Polym. J.*, 53, pp. 292-301.
- WAJID A.S., AHMED H.S.T., DAS S., IRIN F., JANKOWSKI A.F. Y GREEN M.J. (2013) High-Performance Pristine Graphene/Epoxy Composites With Enhanced Mechanical and Electrical Properties. *Macromol. Mater. Eng.*, 298, pp. 339-347.
- 9. AN J.E. Y JEONG Y.G. (2013) Structure and electric heating performance of graphene/epoxy composite films. *Eur. Polym. J., 49, pp. 1322-1330.*



Obtención de un soporte cerámico poroso base α-alúmina a partir de formiato de aluminio

<u>S. Reyes¹</u>, E. Cabrera²,

¹Departamento Química Aplicada, Instituto de Ciencias Biomédicas, Universidad Autónoma de Ciudad Juárez. ²Departamento Química Aplicada, Instituto de Ciencias Biomédicas, Universidad Autónoma de Ciudad Juárez.

RESUMEN

En la presente investigación se propone una ruta de procesamiento de un soporte catalítico base α -alúmina, el cual es obtenido mediante un método sol-gel. El material se caracterizó morfológicamente y químicamente en cada etapa del proceso de transformación y obtención, mediante el uso de técnicas espectroscópicas y de microscopía electrónica. Como resultado se obtuvo un soporte cerámico con una nanoporosidad de 3.37 nm y un área superficial de 5.48 m²/g, con una microestructura de microalambres entrelazados, siendo parámetros ideales para aplicación como soporte catalítico tipo monolito de baja área superficial para aplicaciones en control de emisiones.

PALABRAS CLAVE: Alúmina, formiato de aluminio, porosidad, microestructura.

1. INTRODUCCIÓN

Los materiales mesoporosos estructurados inorgánicos, orgánicos o híbridos presentan un gran abanico de ventajas, que facilitan la integración y conexión de los mundos inorgánicos, orgánicos y biológicos. La habilidad de juntar y organizar compuestos orgánicos, inorgánicos e incluso biológicos en un único material representa un reto excitante para el desarrollo innovador de materiales multifuncionales con un amplio rango de propiedades *según Santamaría* [1]. Un soporte catalítico por definición se trata de la matriz sobre la cual se deposita la fase activa y el que permite optimizar sus propiedades catalíticas. El soporte debe ser poroso y por lo tanto presentar un área superficial por gramo elevada *según Fuentes* [2]. Un soporte catalítico debe poseer además de alta área superficial, estabilidad térmica y química y buena resistencia mecánica dentro de un intervalo dado de temperatura. Sus propiedades están fuertemente afectadas por cada una de las etapas de preparación, junto con la calidad de las materias primas empleadas *según Prinzio y Lee* [3].

La alúmina es un material extremadamente estable con propiedades tales como, una excelente resistencia mecánica, con una dureza 9.0 en la escala de Mohs, un alto punto de fusión de 2041 °C y estabilidad dimensional hasta 1500 °C, no reacciona



químicamente con la mayoría de los ácidos y álcalis *según Wefers y Misra* [4]. Las propiedades de la alúmina se adjudican a sus fases cristalinas hidratadas (Al₂O₃. H₂O) y no hidratadas, (α - Al₂O₃, β - Al₂O₃, ζ - Al₂O₃, θ -Al₂O₃, etc.), estos factores estructurales determinan la reactividad química de las fases, su transición cristalina, los cambios en el área superficial, resistencia, fuerza, y dureza. La fase con propiedades más estables es la α - alúmina. *Según Walter* [5] y *Ming, et al* [6]. La finalidad del presente trabajo fue la de obtener un material base α - Al₂O₃ con propiedades texturales y mecánicas adecuadas para su uso como soporte catalítico poroso. Para ello se estudiaron las transiciones de las fases en el tratamiento térmico utilizado y se caracterizó microestructuralmente el soporte cerámico procesado.

2. DESCRIPCIÓN DEL MÉTODO

2.1 Síntesis del precursor metalorgánico

Para la síntesis del precursor metalorgánico se utilizó una relación estequiométrica de ácido fórmico: aluminio de 1:1.5 *según Reyes* [7]. Primeramente se corta una lámina de aluminio en cuadros pequeños, en segunda instancia se lavan con agua destilada e hidróxido de sodio para retirar las impurezas. Posteriormente el aluminio se sumerge en una solución mercúrica de Hg(NO₃)₂ en etanol para activarlo, después se retira el aluminio de la solución del catalizador, y finalmente se agrega el ácido fórmico concentrado (HCOOH), manteniendo agitación constante la reacción a una temperatura de 60 °C.

2.2 Ruta de procesamiento cerámico

La solución precursora que contiene el formiato de aluminio, se filtra para retirar los fragmentos de aluminio que no reaccionaron, enseguida la solución precursora filtrada se calienta lentamente, en una platina a para eliminar la fase acuosa y concentrar la sal precursora, posteriormente bajo agitación constante se agrega etanol (CH₃CH₂OH) absoluto en una relación al 10% y por goteo se vierte hidróxido de amonio concentrado (NH₄OH), hasta que se observa una gelación a pH 9 y a una temperatura de 90 °C. El sol-gel formado se deja envejecer por 60 días a temperatura ambiente. Después del tiempo de envejecido se da un pretratamiento térmico a 100° por 72 horas respectivamente, enseguida el gel se somete a una rampa de quemado de 1 °C /minuto en una mufla para la obtención del xerogel, bajo una atmosfera de aire hasta 1000 °C. La sinterización del material se realiza en un horno de alta temperatura a 1500°C por 4 horas.

2.3 Caracterización por espectroscopía infrarroja (IR) y análisis térmico (ATG y ATD)

Se realiza la caracterización de 80 mg del gel precursor tratados térmicamente a 25°C, 200°C, 400°C, 800°C, 1050°C y 1500°C por espectroscopía infrarroja, en un espectrómetro Brucker Alpha-Platinum-ATR, mediante la técnica de reflexión total atenuada (ATR), con un cristal de diamante, con 32 barridos de 400 a 4000 cm⁻¹ y a una resolución de 4 cm⁻¹. Para el análisis térmico se colocan 40 mg del gel precursor en un crisol de alúmina a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min, en un rango de 25 a 1200 °C y con un flujo de nitrógeno de 100 cm³/min, para la obtención del térmograma de comportamiento térmico en un equipo calorimétrico (marca SDT y modelo Q-600).



2.5 Caracterización por microscopía electrónica de barrido (MEB)

Se realiza el análisis topográfico, morfológico y composicional de 50 mg del material sinterizado a 1500 °C en polvo en un microscopio electrónico de barrido (marca JEOL y modelo JEOL-JSM-7600F) utilizando el detector Labe (Low angle baskater electron) de electrones retrodispersados, buscando zonas de interés en la muestra, una vez localizada una zona importante de la muestra se procede a realizar el enfoque y barrido con el haz de electrones, utilizando 15 kV.

2.6 Caracterización por espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN)

Cada muestra a 25°C, 200°C, 400°C, 800°C, 1050°C y 1500°C se analizó por medio de la señales de ²⁷Al MAS, ¹³C MAS y ¹H MAS, en equipo de resonancia magnética nuclear (modelo Varian 600 MHz AR Premium Compat) a 22 °C, con un pulso $\pi/2 = 2.0 \,\mu$ s, un tiempo de relajación de 5 s y una velocidad de 14 KHz.

2.7 Análisis de área superficial y porosidad BET.

Se determinó el área superficial específica BET y tamaño de poro en el material sinterizado a 1500 °C mediante un equipo adsorción-desorción de nitrógeno (ASAP, 2010, Micrometrics USA), utilizando nitrógeno a una presión de 102.68 kPa, por 24 horas a 77 °K y un volumen estándar de 27 cm³.

3. ANALISIS Y DISCUCIÓN DE RESULTADOS

En la Figura 1 se muestran los espectros de IR de la calcinación de 25 °C a 1500 °C se denota una reducción de las bandas de los grupos OH (2500-3000 cm⁻¹). También se aprecian las señales de vibración asimétrica a 1620 cm-¹, de deformación a 1400 cm⁻¹, y vibración simétrica a 1075 cm⁻¹ de los grupos carbonilo (C=O), se afinan, esto puede ser debido a que cuando el gel contenía agua en el medio, los grupos C=O se encontraban formando puentes de hidrógeno, y al reducir el agua del medio por el tratamiento térmico a 200 °C, los grupos C=O quedaron libres. Por otra parte se observa la disminución de la señal a 1080 cm⁻¹ y 2880 cm⁻¹, pertenecientes a las vibraciones de deformación de los C-H unidos a los heteroátomos. Por consiguiente las reacciones llevadas a cabo son la descarboxilación del Al (O₂CH)₃, y deshidratación total por la pérdida de agua estructural, confirmando los resultados del análisis térmico presentados más adelante. El espectro de IR obtenido a 1500°C, se observan bandas a 433 cm⁻¹, 496 cm⁻¹, 566 cm⁻¹ y a 635 cm⁻¹ que corresponden a la AlO₆ de coordinación octaédrica en la fase cristalina de α - alúmina.

En la Figura 2, se muestran los térmogramas correspondientes al análisis térmico diferencial y calorimetría diferencial de barrido del gel envejecido por 6 meses, donde se aprecian 5 picos endotérmicos a 137°C, 166°C, 273°C, 319°C, 413°C y un pico exotérmico a 770°C. El primer pico a 137°C es muy pronunciado, este pertenece a la pérdida de agua adsorbida físicamente, el segundo y tercer pico pertenecen a la deshidratación por la eliminación de agua estructural ligada químicamente y descarboxilación, el cuarto y quinto pico indican otra descarboxilación y la transición a alúmina amorfa de acuerdo con resultados de Reyes en el 2013. El pico exotérmico entre 770 – 800°C, se ha reportado que pertenece a la transición a η - alúmina.





Fig. 1. Espectros de infrarrojo para tratamiento térmico de 25 °C a 1500 °C.



Fig. 2. Análisis térmicos correspondientes a gel envejecido por 6 meses.

En la Figura 3 se muestran los espectros ²⁷Al MAS de 25 °C a 1500 °C de formiato de aluminio 25°C y 200°C muestran señales a -37.11 ppm, -27.79 ppm, -7.94 ppm y 9.74 ppm, pertenecientes a especies de Al ^{VI} octaédrico, geometría molecular del formiato de aluminio por la presencia de diferentes especies químicas del formiato ya sea hidratadas, libres o polimerizadas. El espectro ²⁷Al MAS del sol-gel a 400°C, presenta



la banda a 7.79 ppm pertenece a especies de Al^{VI} octaédrico, una segunda banda a 39.28 ppm perteneciente a Al^V pentaédrico y una banda a 72.03 ppm perteneciente a especies de Al^{IV} tetraédrico, confirmando que a esta temperatura existe alúmina amorfa y otras especies cristalinas en trazas. A 800°C y 1050 °C se observa un desplazamiento químico a 10.23 ppm perteneciente a Al^{VI} esta estructura cristalina que es perteneciente de la fase η-alúmina y otro desplazamiento químico a 73.53 ppm del Al^{IV}. Finalmente a 1500°C se observa una sola banda a 12.24 ppm perteneciente al Al^{IV} estructura de la fase α- Al₂O₃.



Fig. 3. Espectros de RMN pertenecientes a las diferentes etapas de calcinación.

La Figura 4 se muestra una micrografía de MEB del soporte catalítico a 5000 aumentos. Los cristales se sinterizaron formando una red tridimensional, con estructura de microalambres, esta estructura es común en los procesos sol-gel, pero solo se suelen formar al aplicar voltaje, algún polímero, detergente o carbón para dar orientación a las nanoestructuras *según Zuo, et al* [8]. El área específica del soporte es de 5.48 m²/g y con una nanoporosidad de 3.37 nm, en el rango de materiales mesoporosos. El material presenta una isoterma de absorción tipo III, en base la histéresis la estructura con poros de tipo capilar en forma tubular abiertos en ambos extremos *según Heck et al* [9].



Fig. 4. Micrografía de soporte sinterizado a 1500°C.



4. CONCLUSIONES

Se logró la formación del sol-gel coloidal de formiato de aluminio, por medio de un método sol-gel modificado, bajo las condiciones experimentales propuestas. Los resultados obtenidos por ATG y ATD confirmaron la presencia de agua adsorbida físicamente y agua estructural unida químicamente en el gel de formiato de aluminio. Se logró la sinterización del soporte catalítico de α -alúmina a baja temperatura 1500 °C. El soporte catalítico tiene una microestructura de microalambres entrelazadas con un área superficial de 5.48 m²/g y una nanoporosidad de 3.37 nm. Las características obtenidas del soporte poroso, podrían ser encaminadas al control de emisiones atmosféricas.

REFERENCIAS

[1] SANTAMARIA E. H. (2014). Estudio de la preparación, viabilidad industrial y aplicación de los materiales porosos de sílica. Tesis doctoral, *Universidad de Barcelona* pp. 10-15.

[2] FUENTES, S. (2010) Catalizadores. ¿La piedra filosofal del siglo xx?, Editorial Ciencia para todos; Primera edición. pp. VI.

[3] PRINZIO, D. y LEE N. (2008). Preparación y caracterización de soportes catalíticos esféricos de gamma alúmina. *Rev. Fa. In. U.C.V. vol. 23 (4): pp 47-5*

[4] WEFERS, K.; MISRA, C. (1987). Oxides and hydroxides of aluminum. 19 editions. *Alcoa Laboratories pp. 100.*

[5] Walter, H. G. (1970). Alumina as ceramic material. Special publication No. 4, Am. Cer. Soc .USA. pp. 264.

[6] YET-MING; S.; BIRNIE D. (1997). Physical ceramics: principles for ceramic science and engineering. Second edition. Editorial Jonh Wiley & Sons; US. pp.544.

[7] REYES, S. (2006). Low-Temperature Formation of Alpha Alumina Powders Via Metal Organic Synthesis, Adv. *In Tech. of Mat. and Mat. Proc.; Vol. 8, [1] pp. 55-62.*

[8] ZUO, Y.; ZHAO, Y.; LI, X.; LI, N.; BAI, X.; QIU, S Y YU S. (2006). Synthesis of alumina nanowires and nanorods by anodic oxidation method; *Materials Letters 60 pp.* 2937–2940

[9] R. HECK y R. FARRAUTO (1995). Catalytic Air Pollution Control: Commercial Technology, *Van Nostrand Reinhold, New York*

[10] REYES, S. et al (2013). Analysis of the phase transformation of aluminum formate to α-alumina by Raman and infrared spectroscopy, *J. Ceram. Procs. Res. Vol. 14, No. 5, pp. 627-631.*



Un novedoso mecanismo del grafeno como nanorrefuerzo de matrices poliméricas hidrofílicas

A. Flores¹, F. Ania¹, H. J. Salavagione², G. Martínez², G. Ellis², M. A. Gómez-Fatou²

¹Departamento de Física Macromolecular, Instituto de Estructura de la Materia (IEM-CSIC), Madrid, España.

²Departamento de Física de Polímeros, Elastómeros y Aplicaciones Energéticas, Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros (ICTP-CSIC), Madrid, España

RESUMEN

La efectividad del grafeno como nanorrefuerzo de matrices poliméricas, tanto hidrofílicas como hidrofóbicas, se ha venido discutiendo hasta la fecha en términos de la dispersión efectiva de las láminas de grafeno y su interacción con la matriz. Este trabajo presenta un novedoso punto de vista sobre el mecanismo que controla la mejora de las propiedades mecánicas de matrices hidrofílicas con grafeno. El estudio recoge los resultados de nanoindentación sobre nanocompuestos de óxido de grafeno reducido, incorporado covalentemente al 1.8 wt.% en una matriz de poli(alcohol vinílico) (PVA). Los experimentos se llevaron a cabo en diversas condiciones de humedad relativa y ponen de manifiesto que el mecanismo de refuerzo del grafeno no está relacionado con su efectiva dispersión en la matriz sino, fundamentalmente, con un cambio en la afinidad al agua de la matriz hidrofílica. De esta manera, se muestra que el conocido deterioro de las propiedades mecánicas del PVA, debido al efecto plastificante del agua a niveles altos de humedad ambiental, puede quedar totalmente inhibido por la presencia del grafeno.

PALABRAS CLAVE: Polímero hidrofílico, grafeno, nanoindentación.

1. INTRODUCCIÓN

El grafeno ofrece grandes perspectivas como material de refuerzo de matrices poliméricas, no sólo por sus excelentes propiedades mecánicas, sino porque al mismo tiempo puede conferir conductividad eléctrica a la matriz y mejorar las propiedades térmicas y de barrera [1-3]. Para alcanzar con éxito estos objetivos, la estrategia comúnmente adoptada se basa en dispersar adecuadamente el grafeno y favorecer su interacción con la matriz polimérica. Hasta la fecha se ha venido discutiendo en estos términos el consiguiente aumento en las propiedades mecánicas [4-7]. En este contexto, la unión covalente de grafeno a las cadenas poliméricas ha demostrado ser una estrategia mucho más exitosa que la simple mezcla del refuerzo y la matriz [4,8,9]. En el caso de polímeros hidrofílicos como poli(alcohol vinílico) (PVA), la unión

En el caso de polímeros hidrofílicos como poli(alcohol vinílico) (PVA), la unión covalente de grafeno a segmentos moleculares produce un cambio en la naturaleza y



distribución de los puentes de hidrógeno [8,9] y es de esperar que modifique la afinidad del PVA con el agua.

El presente trabajo tiene como objetivo el estudio de las propiedades mecánicas mediante nanoindentación de nanocompuestos de PVA y grafeno, en distintas condiciones de humedad relativa. El grafeno se ha incorporado selectivamente, en pequeña cantidad (1.8 wt %), a segmentos moleculares del PVA con una conformación estereoespecífica [8,9].

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1 Materiales

El PVA fue suministrado por Aldrich ($M_w \approx 89000-98000$ g/mol). El óxido de grafito fue obtenido por oxidación de polvo de grafito (Aldrich, tamaño de partícula: 45 µm) siguiendo el método de Hummers [10]. El nanocompuesto de PVA y óxido de grafeno (GO) se preparó mediante el proceso descrito en la referencia [8], obteniéndose un porcentaje de 1.8% de GO incorporado covalentemente al PVA. Finalmente, se empleó hidracina como agente reductor para producir el nanocompuesto de óxido de grafeno reducido (RGO) y PVA.

Los materiales a investigar fueron obtenidos, a partir de disolución, en forma de películas de ~ 200 μ m de espesor.

2.2 Nanoindentación

Porciones de películas de los distintos materiales se dispusieron verticalmente, con la ayuda de soportes de plástico, para posteriormente embeberlas en resinas epoxi. La superficie de las muestras quedó expuesta con la ayuda de un microtomo y fue acabada mediante un proceso de pulido.

Los experimentos de indentación se llevaron a cabo en un nanoindentador G200 de la casa Keysight Tech., utilizando la opción de medida continua de la rigidez (CSM) [11,12]. Durante el ciclo de aumento de carga, la velocidad de deformación se mantiene constante mientras simultáneamente se superpone una pequeña fuerza sinusoidal con una frecuencia de 45 Hz y que produce pequeñas amplitudes de deformación de 2 nm. La rigidez del material, *S*, puede calcularse en cualquier punto del ciclo de carga, de manera que el módulo de almacenamiento, E', y la dureza, *H*, pueden determinarse a partir de [13-19]:

$$\frac{E'}{1-\nu^2} = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{1}{\beta \sqrt{A_c}} S \qquad (1)$$

$$H = \frac{P}{A_{\circ}} \tag{2}$$

donde v es el coeficiente de Poisson del material (tomado como 0.35), β es un factor geométrico ($\beta = 1.034$ para un indentador Berkovich como el empleado) y A_c es el área de contacto entre el indentador y la muestra, a un peso aplicado P. La función que describe A_c en función de la penetración de contacto, h_c , fue determinada usando una muestra de óxido de silicio. Por otra parte, h_c se calculó usando: $h_c = h - 0.75 P/S$, donde h es la penetración total del indentador.



3. RESULTADOS

3.1. Variación de las propiedades mecánicas del PVA en función de la humedad relativa.

La Figura 1 muestra la variación de E' y H en función de la penetración del indentador, h, para humedades relativas RH comprendidas entre 29% y 56%, siendo RH = 29% la condición de almacenamiento de las muestras. Se puede observar que para RH = 29%, E' y H presentan valores constantes en función de h. Hay que señalar que los valores de E' y H a penetraciones pequeñas (h < 500 nm) llevan asociado un gran error experimental y sus valores pueden estar sesgados debido, entre otros factores, a la dificultad en la calibración del área de contacto [20]. Cuando la humedad relativa de la cabina del nanoindentador se eleva, observamos una clara disminución de las propiedades mecánicas debido al efecto plastificante del agua, más acusada cuanto menor es la penetración del indentador, ya que dicho efecto comienza desde la superficie hacia el interior de la muestra.



Fig. 1. Módulo de almacenamiento (izquierda) y dureza (derecha) del PVA en función de la penetración del indentador, a distintas humedades relativas: (\bullet) 29%, (\bigtriangleup) 42%, (\blacksquare) 47%, (\diamondsuit) 56%.

La Figura 2 muestra los resultados de experimentos similares a los de la Figura 1, efectuados en esta ocasión en una muestra de RGO-PVA. Puede claramente observarse cómo la humedad ambiental no afecta significativamente a las propiedades mecánicas de RGO-PVA. Los resultados sugieren que la incorporación covalente de grafeno modifica la afinidad del PVA con el agua e inhibe su efecto plastificante. Como



consecuencia, cuanto mayor es RH, mayor es el efecto que el grafeno produce sobre las propiedades mecánicas del PVA.



Fig. 2. Módulo de almacenamiento (izquierda) y dureza (derecha) del nanocompuesto RGO-PVA, en función de la penetración del indentador, a distintas humedades relativas (mismos símbolos que en la Fig. 1).

Finalmente, la Figura 3 recoge los resultados más relevantes obtenidos en los estudios de fluencia llevados a cabo en PVA y RGO-PVA a distintas humedades. Los valores de H representados, en escala doblemente logarítmica y en función de la velocidad de deformación, corresponden a un desplazamiento h = 2900 nm. Se observa que, en todos los casos, los valores de la dureza disminuyen con la velocidad de deformación, \dot{e} , de manera que $\dot{e} \propto H^n$. A primera vista, se puede deducir que la incorporación de grafeno a la matriz del PVA reduce la sensibilidad del material a la fluencia. En efecto, la tabla 3 recoge los valores del exponente de fluencia n para PVA y RGO-PVA, obtenido cuando los materiales han estado expuestos a distintas condiciones de humedad relativa. Se puede observar que el RGO-PVA es considerablemente menos sensible a la fluencia que el PVA para RH = 29%. Aún es más interesante que, al aumentar la humedad relativa (RH = 42%), la dependencia de H con la velocidad de deformación aumenta muy significativamente en el caso de PVA, mientras que se mantiene constante para RGO-PVA. De nuevo, se viene a demostrar que la incorporación de grafeno al PVA estabiliza sus propiedades mecánicas frente a cambios en la humedad ambiental.





Fig. 3. Representación doblemente logarítmica de la dureza en función de la velocidad de deformación, para PVA (círculos) y RGO-PVA (cuadrados) a dos humedades relativas distintas: $(\blacksquare, \bigoplus)$ RH = 29%; (\Box, \bigcirc) RH = 42%.

Fabla 1. Valores de la constante de fluencia n ($\dot{\varepsilon} \propto H^n$) para la matriz y el
nanocompuesto, a distintas humedades relativas.

Material	RH [%]	п
PVA	29	9
	42	6
RGO-PVA	29	12
	42	12

3. CONCLUSIONES

Los resultados ofrecen una nueva visión sobre el efecto reforzante del grafeno en polímeros hidrofilicos. Las medidas de nanoindentación han demostrado que el grafeno estabiliza las propiedades mecánicas del PVA frente a la influencia de la humedad ambiental. El módulo de almacenamiento, la dureza y la fluencia del PVA, cuando una cantidad pequeña de óxido de grafeno reducido (1.8 wt%) se incorpora covalentemente a la matriz, permanecen constantes frente a cambios de humedad relativa en el rango RH = 29 - 56%. Los resultados sugieren que el grafeno modifica la absorción de agua del PVA, y es este mecanismo el que origina una considerable mejora de las propiedades mecánicas del nanocompuesto frente a la matriz.

AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer al Ministerio de Economía y Competitividad (MINECO) la financiación recibida (proyectos MAT2013-47898-C2-1-R, MAT2013-47898-C2-2-R). HJS agradece al MICINN la concesión de un contrato "Ramón y Cajal".



REFERENCIAS

- T. RAMANATHAN T, A.A. ABDALA, S. STANKOVICH, D. A. DIKIN, M. HERRERA ALONSO, R. D. PINER, D. H. ADAMSON, H. C. SCHNIEPP, X. CHEN, R. S. RUOFF, S. T. NGUYEN, I. A. AKSAY, R. K. PRUD'HOMME, L. C. BRINSON. (2008) *Nat. Nanotechnol.*, *3, pp 327–331.*
- 2. J. R. POTTS, D. R. DREYER, C. W. BIELAWSKI, R. S. RUOFF. (2011) Polymer, 52, pp 5–25.
- 3. H. J. SALAVAGIONE, G. MARTÍNEZ, G. ELLIS. (2011) Macromol. Rapid Commun., 32, 1771–1789.
- 4. M. CANO, U. KHAN, T. SAINSBURY, A. O'NEILL, Z. WANG, I. T. MCGOVERN, W. K. MASER, A. M. BENITO, J. N. COLEMAN. (2013) *Carbon*, *52*, *pp.* 363–371.
- 5. J. LIANG, Y. HUANG, L. ZHANG, Y. WANG, Y. MA, T. GUO, Y. CHEN. (2009) *Adv. Funct. Mater. 19, pp 2297–2302.*
- 6. C. BAO, Y. GUO, L. SONG, Y. HU. (2011) J. Mater. Chem., 21, 13942-13950.
- 7. L. LIU, Y. GAO, Q. LIU, J. KUANG, D. ZHOU, S. JU, B. HAN, Z. ZHANG. (2013) Small, 9 pp 2466-2472.
- 8. H. J. SALAVAGIONE, M. A. GÓMEZ, G. MARTÍNEZ (2009) Macromolecules, 42, pp. 6331–6334.
- H. J. SALAVAGIONE, M. A. GÓMEZ, G. MARTÍNEZ. (2009) J. Mater. Chem., 19 pp 5027–5032.
- 10. W. S. HUMMERS JR., R. E. OFFEMAN (1958) J. Am. Chem. Soc., 80, pp. 1339-1339.
- 11. W. C. OLIVER, G. M. PHARR (1992) J. Mater. Res., 7, pp. 1564-1583.
- 12. J. B. PETHICA, W. C. OLIVER (1989) Mater. Res. Soc. Symp. Proc.130, pp. 13–23.
- 13. C. C. WHITE, M. R. VANLANDINGHAM, P. L. DRZAL, N. K. CHANG, S. H. CHANG (2005) J. Polym. Sci: B: Polym. Phys., 43, pp. 1812–1824.
- 14. E. G. HERBERT, W. C. OLIVER, G. M. PHARR (2008) J. Phys. D: Appl. Phys., 41, pp. 74021–74029.
- 15. G. M. ODEGARD, T. S. GATES, H. M. HERRING. (2005) Exp. Mech., 45, pp. 130–136.
- 16. J. L. HAY, P. AGEE, E. HERBERT (2010) Exp. Tech., 34(3), pp. 86-94.
- 17. W. J. WRIGHT, A. R. MALONEY, W. D. NIX (2007) Int. J. Surf. Sci. Eng., 1(2/3), pp. 274–292.
- A. C. FISCHER-CRIPPS (2005) Nanoindentation, 2nd ed., Springer-Verlag: New York.
- 19. W. J. WRIGHT, W. D. NIX (2009) J. Mater. Res., 24(3), pp. 863-871.
- A. M. DÍEZ-PASCUAL, M. A. GÓMEZ-FATOU, F. ANIA, A. FLORES (2015) Prog. Mater. Sci., 67, pp. 1-94.



Diferentes rutas de procesado para reforzar poliuretanos con grafeno

I. Navarro-Baena¹, <u>L. Peponi²</u>, J.M. Kenny²

- 1. Universitá degli Studi di Perugia, Terni, Strada di Pentima 4 05100, Italia.
- 2. Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros, ICTP-CSIC, Madrid España.

l.peponi@ictp.csic.es

RESUMEN

En el presente trabajo se estudian nanocompuestos obtenidos a partir de un poliuretano lineal formado por estructuras de copolímeros de bloque de policaprolactona (PCL) y poli(L-ácido láctico) (PLLA), reforzados con grafeno en diferentes proporciones en peso. Los nanocompuestos se obtuvieron utilizando tres métodos de procesado diferentes: "solvent casting", extrusión y polimerización "in situ". Se realizó un estudio del impacto que tienen, tanto los diferentes porcentajes de grafeno como las diferentes rutas de procesado en las propiedades eléctricas, térmicas y mecánicas de los nanocompuestos. Por último se estudió el comportamiento de memoria de forma en las muestras obtenidas mediante polimerización "in situ", demostrando que la inclusión del grafeno no deteriora las propiedades de memoria de forma intrínsecas de la matriz.

PALABRAS CLAVE: Nanocompuestos, procesado, grafeno, memoria de forma.

1. INTRODUCCIÓN

En los últimos años, debido a la creciente demanda de nuevos materiales para la sociedad, se ha incrementado el estudio y el diseño de diversos materiales multifuncionales. En este contexto los materiales poliméricos juegan un gran papel, y en particular, los nanocompuestos obtenidos a partir de estos los hacen mas interesantes, ya que aumentan la versatilidad para desempeñar diferentes aplicaciones [1]. En el campo de los materiales poliméricos, los poliuretanos han sido ampliamente estudiados para su uso en distintas aplicaciones debido a la facilidad con la que se pueden modificar sus propiedades variando su estructura química [2]. Particularmente, los poliuretanos basados en poliésteres alifáticos, como la poli(ɛ-caprolactona) (PCL) y el poli(L-ácido láctico) (PLLA), permiten obtener materiales biodegradables y biocompatibles que los hacen interesantes para futuras aplicaciones en envasado o en biomedicina [3].

Por otro lado, desde la aparición del grafeno en el mundo científico, su uso como refuerzo de matrices poliméricas ha sido el objeto de estudio de muchos grupos de investigación, obteniendo mejoras notables respecto a la matriz polimérica de partida en término de propiedades mecánicas, eléctricas, etc [4]. Cuando se diseñan nanocompuestos el factor clave es la dispersión de la nanocarga en la matriz polimérica. Una buena dispersión hace que la superficie polímero/nanocarga sea muy grande,



obteniendo una mejora en las propiedades. En la literatura científica se han reportado diferentes métodos para la incorporación del grafeno en las matrices poliméricas, tales como el mezclado en fundido por extrusión o el "solvent casting".

En el presente trabajo se ha estudiado la incorporación de grafeno en diferentes proporciones en un poliuretano termoplástico formado por copolímeros de bloque lineales de PCL y PLLA. Este poliuretano mostró tener memoria de forma en un trabajo previo [3], así como sus nanocompuestos obtenidos utilizando nanocristales de celulosa como refuerzo [5]. El grafeno se incorporó siguiendo tres rutas diferentes de procesado, solvent casting, extrusión y polimerización "in situ", estudiándose la morfología de los nanocompuestos así como el impacto del grafeno en las propiedades térmicas y mecánicas, que son las propiedades clave en el proceso de memoria de forma.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1 Materiales

La lactida, el diisocianato de hexametileno, el octoato de estaño y los disolventes empleados fueron suministrados por Sigma Aldrich. El PCL diol (CAPA 2403) fue cedido amablemente por Perstorp. Con estos materiales se sintetizó el poliuretano en dos etapas tal y como esta descrito en nuestros trabajos previos [6, 7].El grafeno empleado fue suministrado por Chep Tubes Inc (grado 2).

2.2. Diseño de los nanocompuestos con grafeno

Se procesaron los nanocompuestos con distintos porcentajes en peso de grafeno siguiendo tres rutas de procesado: solvent casting, extrusión y polimerización "in situ".

Solvent casting: Se dispersó el grafeno utilizando un baño de ultrasonidos durante 2 horas. Seguidamente se añadió el poliuretano y se sonicó la mezcla durante 1 hora. Por último el producto se depositó sobre un vidrio bien nivelado.

Extrusión: Los materiales se secaron antes de su uso durante 24 horas a 40 °C. Se introdujeron tanto el poliuretano como el grafeno en la extrusora y se mantuvo durante 3 minutos a 150 °C la mezcla. Seguidamente el nanocompuesto se prensó utilizando una prensa de platos calientes a 150 °C durante un minuto a un bar, y otro minuto a 50 bares. Finalmente se enfrío a 50 bares durante 5 minutos utilizando unos platos refrigerados.

Polimerización "In situ": Este método consistió en la adición del grafeno en el segundo paso de la polimerización del poliuretano. El grafeno se sonicó durante 2 horas en dicloroetano. Seguidamente se realizó la polimerización siguiendo el mismo procedimiento descrito para el poliuretano [6]. Una vez obtenido el nanocompuesto se observó por infrarrojo que la policondensación tuvo lugar aún en presencia del grafeno.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Caracterización de los nanocompuestos

El estudio de la dispersión del grafeno en la matriz polimérica se realizó mediante el uso de la microscopía electrónica de transmisión (TEM) para todos los nanocompuestos. A modo de ejemplo, en la Figura 1 se muestran las imágenes TEM de los nanocompuestos con grafeno al 2% en peso, sintetizados por las diferentes rutas. Se pueden observan las láminas de grafeno en todas las imágenes, indicando que la dispersión del grafeno en la matriz es buena. No obstante se puede apreciar que la mejor distribución del nanorrefuerzo se obtiene mediante la extrusión (figura 1b).



Figura 1. Micrografías tomadas con el microscopio electrónico de transmisión de los nanocompuestos con 2% de grafeno preparados por diferentes rutas: a) solvent casting; b) extrusión; c) polimerización "in situ"

Una de las ventajas puede proporcionar el grafeno como nanorrefuerzo es la mejora de las propiedades eléctricas, en concreto la conductividad, de la matriz polimérica [4]. En la figura 2 se muestran los experimentos de espectroscopia dieléctrica.



Figura 2. Conductividad eléctrica en función de la frecuencia

Se puede apreciar que el comportamiento de la matriz polimérica es el de un material dieléctrico, mostrando una baja conductividad que aumenta a altas frecuencias. Al añadir el grafeno, los materiales se hacen más conductores, observando en el entorno de las bajas frecuencias una mejora de la conductividad. El aumento en general no es muy grande, pero es de destacar que por extrusión se obtuvieron los mejores resultados y en concreto para el nanocompuesto con 0.5 % en peso de grafeno. Esto es un reflejo de que la mejor dispersión obtenida es mediante la extrusión, como se observó por TEM.

Las propiedades térmicas de los diferentes nanocompuestos así como la cristalinidad se estudiaron por medio de la calorimetría diferencial de barrido (DSC). De esta manera se vio cómo el grafeno afecta a la tanto a la cristalinidad como a las temperaturas de fusión (T_m) y de transición vítrea (T_g) de los distintos bloques. En la Tabla 1 se presentan los datos obtenidos a partir del primer barrido del DSC, desde -90 °C hasta 200 °C.

Todos los nanocompuestos presentaron la doble naturaleza cristalina de la matriz polimérica. La T_g del bloque de PCL se encuentra alrededor de -50 para el poliuretano de partida y los nanocompuestos preparados por solvent casting y polimerización "in situ", mientras que para los nanocompuestos extruidos se desplaza a temperaturas superiores. Esto nos indica como la extrusión modifica la matriz polimérica en contra de lo que ocurre con los otros dos métodos de procesado. La T_m de ambos polímeros disminuye unos grados debido al grafeno, sugiriendo que los cristales son más pequeños y de peor calidad. La cristalinidad del PCL se mantiene prácticamente constante para los nanocompuestos por solvent casting, aumenta para los extruidos y disminuye para los preparados por polimerización "in situ". Por lo tanto el procesado influye mucho en la cristalinidad final de los nanocompuestos. Por otro lado, la



Tabla 1. 1 arametros termicos obtemuos por DSC							
Método	% Grafeno	PCL			PLLA		
		$T_{g}(^{o}C)$	$T_m (^{\circ}C)$	$X_{c}(\%)$	$T_m (^{\circ}C)$	X _c (%)	
Blanco	0	-51	46	17	118	21	
Calment	0.5	-50	47	16	116	20	
costing	1	-51	40	10	115	24	
casting	2	-51	40	22	116	22	
	0.5	-36	46	31	112	29	
Extrusión	1	-36	45	32	110	24	
	2	-32	40	26	115	20	
	0.5	-52	38	3.5	118	21	
"In situ"	1	-50	42	0.5	118	20	
	2	-50	45	0.5	113	18	

cristalinidad del PLLA se mantiene prácticamente constante en torno al 20 %.

En la figura 3 se muestran los resultados de los ensayos de tracción. Como se puede observar, las muestras obtenidas por extrusión presentan un mayor módulo (gráfica insertada), son más rígidas, pero la elongación a rotura es inferior. Este resultado está en consonancia con los datos obtenidos por calorimetría, donde estos nanocompuestos demostraron una mayor T_g además de una mayor cristalinidad. Es posible que hayan ocurrido procesos de degradación en la extrusora, resultado unas cadenas poliméricas más pequeñas que aumentan la cristalinidad y la fragilidad de la muestra.



Figura 3. Curvas esfuerzo deformación obtenidas con ensayos de tracción

Por otro lado, las muestras obtenidas por solvent casting presentan un comportamiento intermedio, teniendo una elongación menor que el polímero de partida, pero mayor módulo. Por último las muestras sintetizadas por polimerización "in situ" presentan un módulo muy similar a la vez que una buena elongación a rotura. Es notable el incremento en el esfuerzo a deformaciones grandes debido a la presencia del grafeno.

3.2 Estudios de memoria de forma

En vista de los resultados mostrados en el apartado anterior se seleccionaron las muestras obtenidas por polimerización "in situ" para realizar el estudio de las propiedades de memoria de forma de los materiales nanocompuestos. Se realizaron 3 ciclos para cada muestra a 3 deformaciones máximas diferentes (50, 100 y 200%). En la figura 4 se muestran los ciclos correspondientes a los ensayos termo-mecánicos que ponen de manifiesto que estos nanocompuestos conservan la memoria de forma de la



matriz polimérica de partida.



Figura 4. Ciclos de memoria de forma para los nanocompuestos procesados por polimerización "in situ"

En la Tabla 2 se resumen los parámetros de memoria de forma, cociente de fijeza (R_f) y el cociente de recuperación (R_r) . El primer parámetro está relacionado con la habilidad del material para fijar una forma temporal deseada, mientras que el segundo está relacionado con la habilidad para recuperar la forma inicial [6].

Deformación		50 %		100 %		200 %	
% Grafeno	Ciclo	$R_{f}(\%)$	$R_{r}(\%)$	$R_f(\%)$	$R_{r}(\%)$	$R_{f}(\%)$	$R_{r}(\%)$
	1	91	97	92	89	93	90
blanco	2	92	98	92	94	93	94
	3	92	98	90	97	91	99
	1	83	95	92	95	92	94
0.5 %	2	85	98	92	97	92	97
	3	86	98	92	97	89	98
	1	86	93	91	92	92	92
1 %	2	85	97	90	98	92	94
	3	85	96	90	97	92	98
2 %	1	66	96	83	95	85	93
	2	66	98	83	97	88	97
	3	64	97	85	98	88	98

Tabla 2. Parámetros de memoria de forma

Como se puede observar, las muestras con 0.5 y 1 % de grafeno no sufren cambios notables en ambos parámetros. Sin embargo, las muestras con un 2 % de grafeno el cociente de fijeza disminuye apreciablemente, sobre todo para la deformación del 50 %,



mientras que el de recuperación disminuye ligeramente. No obstante, todos los nanocompuestos estudiados muestran un buen comportamiento de forma durante al menos tres ciclos.

4. CONCLUSIONES

Se han diseñado por diferentes rutas diferentes nanocompuestos utilizando grafeno como nanorrefuerzo y como matriz base un poliuretano termoplástico lineal con memoria de forma. La mejor dispersión de grafeno se obtuvo procesando por extrusión, tal y como se vio por TEM y por espectroscopia dieléctrica. No obstante, estos nanocompuestos presentaron una alta cristalinidad y un aumento de la T_g, además de poca elongación máxima a rotura, lo que los descartaba para las aplicaciones de memoria de forma. Los nanocompuestos obtenidos por polimerización "in situ" presentaron unas propiedades mecánicas más adecuadas. Se realizaron los ensayos de memoria de forma sobre los nanocompuestos obtenidos por polimerización "in situ", demostrando que mantienen bien las propiedades de la matriz. Este trabajo pone de manifiesto la posibilidad de obtener materiales con memoria de forma con mejores propiedades mecánicas y eléctricas utilizando grafeno. Estos nanocompuestos "inteligentes" pueden ser de interés en diversos campos tales como el de los actuadores o los sensores.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a Ministerio de Economía y Compertitividad (MAT2013-48059-C2-1-R) y a la comunidad de Madrid (S2013/MIT-2862) por el apoyo económico. LP agradece también a la beca JAEDoc del CSIC cofinanciada por el FSE.

REFERENCIAS

- 1. GIBSON, R.F. (2010) A review of recent research on mechanics of multifunctional composite materials and structures. *Compos. Struct.*, 92, pp. 2793-2810.
- AHMAD, M., LUO, J., XU, B., PURNAWALI, H., KING, P.J., CHALKER, P.R., FU, Y., HUANG, W., MIRAFTAB, M. (2011) Synthesis and characterization of polyurethane-based shape-memory polymers for tailored t-g around body temperature for medical applications. *Macromol. Chem. Phys.*, 212, pp. 592–602.
- PEPONI, L., NAVARRO-BAENA, I., SONSECA, A., GIMENEZ, E., MARCOS-FERNANDEZ, A., KENNY, J.M. (2013) Synthesis and characterization of PCL-PLLA polyurethane with shape memory behavior. *Eur. Polym. J.*, 49, pp. 893-903.
- 4. POTTS, J.R., DREYER, D.R., BIELAWSKI, C.W., RUOFF, R S. (2011) Graphenebased polymer nanocomposites. *Polymer, 52, pp. 5-25.*
- 5. NAVARRO-BAENA, I., KENNY, J.M., PEPONI, L. (2014) Thermally-activated shape memory behaviour of bionanocomposites reinforced with cellulose nanocrystals. *Cellulose*, *21*, *pp*. 4231-4246.
- NAVARRO-BAENA, I., MARCOS-FERNANDEZ, A., FERNANDEZ-TORRES, A., KENNY, J.M., PEPONI, L. (2014) Synthesis of PLLA-b-PCL-b-PLLA linear tri-block copolymers and their corresponding poly(ester-urethane)s: effect of the molecular weight on their crystallisation and mechanical properties, *RSC Adv., 4, pp.* 8510-8524.



Deposición por vía electroquímica de nanorrefuerzos de carbono sobre fibra de carbono

M. Campo, A. Jiménez-Suarez, J. Calvo y A. Ureña Departamento Ciencia E Ingeniería de Materiales, ESCET. Universidad Rey Juan Carlos, Móstoles, Madrid, España. monica.campo@uric.es

RESUMEN

La mejora de las propiedades interlaminares de los materiales compuestos de fibra de carbono por la adición de nanorrefuerzos de carbono en la matriz polimérica ha sido extensamente estudiada. La incorporación del nanorrefuerzo puede realizarse por diferentes métodos como la deposición sobre la fibra de C o la adición en la matriz polimérica. En el presente trabajo se ha realizado el estudio de la incorporación de nanotubos de carbono y nanopartículas de grafeno sobre el tejido de carbono por vía electroquímica para su posterior utilización en la fabricación de materiales compuestos de fibra de carbono con matriz epoxi nanorreforzada. Se han optimizado las condiciones (disolvente, voltaje y tiempo) para la deposición por vía electroquímica de los dos nanorrefuerzos. Una vez depositados los nanorrefuerzos en el tejido de carbono se ha evaluado la calidad de la deposición y dispersión en el tejido mediante microscopía electrónica de barrido (SEM).

PALABRAS CLAVE: Electroquímica, fibra de carbono, grafeno y nanotubos de C.

1. INTRODUCCIÓN

Durante los últimos años el uso de materiales compuestos en la industria aeronáutica ha experimentado un crecimiento exponencial motivado por sus excelentes propiedades mecánicas específicas. Además, en los últimos años diversos grupos de investigación se han centrado en la fabricación de materiales compuestos multiescalares y multifuncionales, es decir, materiales compuestos reforzados tanto con fibras de carbono como por nanorrefuerzos de C. La adicción de los nanorrefuerzos de C, como los nanotubos de carbono, a la fibra continua de C mejora la resistencia interlaminar y proporciona a estos materiales compuestos de conductividad eléctrica, lo que permite el uso de estos materiales como protección frente a rayos y para realizar SHM (monitorización de la salud estructural) [1]. La incorporación de los nanorrefuerzos de C puede realizarse por diferentes métodos como la deposición de los nanorrefuerzos de C en el tejido (por CVD o vía electroquímica) o mediante la dispersión de los nanorrefuerzos en la matriz polimérica. En estudios de investigación previos [2,3] se han depositados nanotubos de C por vía electroquímica y se ha demostrado que el material compuesto fabricado con la fibra de carbono con los nanotubos depositados sobre su superficie presentan un aumento de la conductividad eléctrica y de las



propiedades mecánicas respecto al material compuesto con la fibra sin el nanorrefuerzo. Por esta razón, el objetivo de este trabajo es la deposición por vía electroquímica de nanorrefuerzos de C (nanotubos de carbono y nanopartículas de grafeno) sobre tejido de carbono para la fabricación de materiales compuestos de matriz polimérica con refuerzo de fibra continua modificada superficialmente.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1 Materiales

El tejido utilizado es un tejido 0/90 de fibra de carbono tipo *AS4 GP 3K* suministrado por *Hexcel* con una configuración *5H SATIN*. Se han utilizado dos tipos de nanorrefuerzos de C. 1) Nanotubos de C *MWCNT 3152* funcionalizados con grupos amino (-NH₂) y suministrados por *Nanocyl*. Estos nanotubos incorporan hasta un 0.5% de grupos amino y tienen una pureza de más del 95%. 2) Nanopartículas de grafeno funcionalizadas con grupo amino suministradas por *Cheap Tubes* con una pureza mayor de 99% y un espesor menor de 4 nm.

2.2. Funcionalización con carga de los nanorrefuerzos de C

La funcionalización con carga positiva de los nanotubos de C y las nanopartículas de grafeno funcionalizados con NH_2 se realizó mediante la protonación del grupo amino (paso de NH_2 a NH_3^+). Para esta protonación, los nanorrefuerzos de C se añadieron a una disolución 0,1M de HCl. Esta disolución se mantuvo en agitación mecánica a 40°C durante 30 minutos y después se separaron los nanorrefuerzos de la fase líquida. Por último, se secaron en una estufa a 115°C y a vacío durante 24 horas [4]. En la figura 1 se observa como las nanopartículas de grafeno no se dañan o modifican durante el proceso de protonación.



Fig. 1. Imágenes de SEM de las nanopartículas de grafeno iniciales (a) y después de la funcionalización con carga positiva (b).

2.3. Deposición por vía electroquímica

Los nanorrefuerzos funcionalizados superficialmente con el grupo NH_3^+ se depositaron por vía electroquímica sobre el tejido de carbono. Antes de la deposición electroquímica, los nanorrefuerzos de carbono fueron dispersados en el disolvente mediante sonicación. La optimización de la deposición por vía electroquímica se realizó modificando el tipo disolvente (etanol y agua) y el tiempo de inmersión del tejido en la cuba electroquímica (1, 5, 10 y 15 min). El baño electroquímico fue una disolución de


concentración 0,8 g/L del nanorrefuerzo de C en el disolvente y el voltaje utilizado fue de 30 V. El ánodo y cátodo de la pila fueron tejidos de C. La cantidad y calidad de la deposición por vía electroquímica de los nanorrefuerzos de C sobre el tejido de C fue evaluada por microscopía electrónica de barrido (SEM) utilizando un microscopio *Hitachi S-3400N*.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A continuación se exponen los resultados más relevantes sobre la influencia de las distintas variables estudiadas (tiempo de inmersión, disolvente y tipo de nanorrefuerzo de C) en la deposición electroquímica.

3.1. Influencia del tiempo de inmersión.

El tiempo de inmersión del tejido de C en el baño electroquímico tiene una gran influencia en la cantidad de nanorrefuerzo que se deposita. En la figura 2 se muestra la deposición de los nanotubos de C sobre el tejido para distintos tiempos usando agua como disolvente. Observamos como al aumentar el tiempo aumenta la cantidad de nanotubos depositados sobre la superfície del tejido de C. Para un tiempo de 1 minuto (figura 2a) podemos observar que la cantidad es muy pequeña y no cubre todo el tejido de fibra de carbono. A los 5 minutos (figura 2b), el tejido está completamente y homogéneamente recubierto por los nanotubos de carbono, pero si analizamos a mayores aumentos observamos que los nanotubos están aglomerados. A tiempos superiores a 15 minutos (figura 2c), observamos que la deposición no es homogénea y que la aglomeración de nanotubos es mayor. En etanol (figura 2d) aunque la dispersión es más homogénea a tiempos altos también se observa la aglomeración de los nanotubos de C.



Fig. 2. Imágenes de SEM de la deposición de los nanotubos en un tiempo de inmersión de 1, 5 y 15 min en el baño con agua y 10 min en el baño de etanol (b).



La deposición de las nanopartículas de grafeno dispersadas en el baño de etanol es más homogénea pero con una menor cantidad de nanorrefuerzo depositado que en el caso de los nanotubos de carbón (figura 3). También se observa como al aumentar el tiempo de inmersión de tejido en el baño aumenta la cantidad de nanopartículas de grafeno depositadas.



Fig. 3. Imágenes de SEM de la deposición de las nanopartículas de grafeno en un tiempo de inmersión de 1 (a) y 5 min (b) en el baño del nanorrefuerzo en etanol.

3.1. Influencia del disolvente

En las siguientes imágenes se muestra la deposición de los nanotubos de carbono en el tejido de carbono durante un tiempo de 5 minutos en los dos disolventes utilizados, agua y etanol. Se observa como para el caso del agua (figura 4a) la cantidad de nanotubos de C depositados es muy superior a la del etanol. Pero a mayores aumentos vemos que los nanotubos están aglomerados, es decir, que la cantidad de nanotubos depositados es excesiva. Para el caso del etanol (figura 4b) podemos observar como la cantidad de nanotubos es inferior pero a grandes aumentos podemos ver como las fibras están recubiertas de los nanotubos de C sin estar aglomerados como ocurría para el agua.



Fig.4. Imágenes de SEM de la deposición de los nanotubos de C durante un tiempo de inmersión de 5 min en el baño del nanorrefuerzo en agua (a) y en etanol (b).

3.3. Influencia del tipo de nanorrefuerzo de C

En la figura 5 se compara la deposición de los nanotubos de C y de las nanopartículas de grafeno por vía electroquímica a partir de un baño del nanorrefuerzo en etanol durante una inmersión del tejido de 10 minutos. Podemos observar que para ambos



nanorrefuerzos, la dispersión es homogénea ya que el nanorrefuerzo está depositado sobre todo el tejido y no existen zonas de fibras sin nanorrefuerzo. A mayores aumentos podemos ver como el nanorrefuerzo depositado recubre todas las fibras. Aunque para el caso de los nanotubos de carbono (figura 5a) este se encuentra aglomerado en la superficie de las fibras.



Fig.5. Imágenes de SEM de la deposición de los nanotubos de carbono (a) y nanopartículas de grafeno (b) durante un tiempo de inmersión de 10 min en el baño del nanorrefuerzo en etanol.

Para tiempos inferiores a 5 minutos, podemos observar (figura 6) como para ambos nanorrefuerzos la deposición es homogénea sobre las fibras. Para ninguno de los dos tipos de nanorrefuerzos se observa aglomeraciones sobre las firbas. Aunque para el caso de la nanopartículas de grafeno (figura 6b) la cantidad depositada es inferior que para el caso de los nanotubos de carbono (figura 6a).



Fig.6. Imágenes de SEM de la deposición de los nanotubos de carbono (a) y nanopartículas de grafeno (b) durante un tiempo de inmersión de 5 min en el baño del nanorrefuerzo en etanol.



4. CONCLUSIONES

- La deposición por vía eletroquímica es un método adecuado para depositar homogéneamente los nanotubos de carbono y las nanopartículas de grafeno sobre la fibra de carbono.
- Los tiempos de inmersión del tejido en el baño para la deposición homogénea dependen del nanorrefuerzo de C: para los nanotubos de carbono son de 5 minutos y para las nanopartículas de grafeno son de 10 minutos.
- Para ambos nanorrefuerzos el disolvente más adecuado para el baño electroquímico es el etanol debido a que, sobre todo en el caso de los nanotubos de carbono, el nanorrefuerzo se deposita de forma uniforme en la fibra y no está aglomerado como cuando se utiliza agua en el baño.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Ministerio de Economía y Competitividad (MAT2013-46695-C3-1-R) y a la Comunidad de Madrid (Proyecto MULTIMAT ref: P2013/MIT-2862) el apoyo económico para la realización de la presente investigación.

REFERENCIAS

- M. SÁNCHEZ, M. CAMPO, A. JIMÉNEZ-SUÁREZ, A. UREÑA. (2013). Effect of the carbon nanotube functionalization on flexural properties of multiscale carbon fiber/epoxy composites manufactured by VARIM. *Compos Part B: Eng.*, 45, pp. 1613-1619.
- 2. E. BEKYAROVA, E.T. THONSTENSON, A. YU, H.KIM, J. GAO, J. TANG, H.T. HAHN, T. W. CHOU, M. E. ITKIS, R.C. HADDON. (2007). Multiscale carbon nanotube-carbon fiber reinforcement for advanced epoxy composites. *Langmuir*, 23, pp. 3970-3974.
- J. CHO, K. KONOPKA, K- ROZNIATOWSKI, E. GARCÍA-LECINA, MILO S.P. SHAFFER, A.R. BOCCACCINI. (2009). Characterization of carbon nanotube films deposited by electrophoretic deposition. *Carbon*, 47, pp. 58-67.
- S.G. PROLONGO, B.G. MELITON, G. DEL ROSARIO, A. UREÑA. (2012). Simultaneous dispersion and alignment of carbon nanotubes in epoxy resin through chronoamperometry. *Carbon* 50, pp. 5489-5497.



Efecto combinado de grafeno y nanotubos de carbono en las propiedades de resinas dopadas

<u>S. Flórez¹</u>, I. Gaztelumendi¹, MG. Prolongo², C. Salom², R.M. Masegosa², A. Güemes², M. Sánchez-Cabezudo², S.G. Prolongo³, R. Moriche³, A. Ureña³

1. Área Aeroespacial, TECNALIA, San Sebastián

2. Dpto. de Materiales y Producción Aeroespacial, E.T.S.I. Aeroespacial, Madrid,

3. Área de Ciencia e Ingeniería de Materiales. Universidad Rey Juan Carlos,

Móstoles, Madrid.

Sonia.florez@tecnalia.com

RESUMEN

En este trabajo se estudia la eficiencia de la adición de nanorrefuerzos grafiticos para la mejora de las propiedades de resinas epoxídicas. Para ello, se han obtenido dispersiones de nanotubos de carbono y nanoplaquetas de grafeno en resinas termoestables de calidad aeronáutica. Se ha confirmado que la adición de bajos contenidos de nanotubos aumenta la temperatura de transición vítrea de las resinas y su conductividad eléctrica, mientras que el grafeno aporta un interesante aumento de la conductividad térmica. Es por ello que se concluye que ambos refuerzos son complementarios e inducen mejoras del material en diferentes propiedades.

PALABRAS CLAVE: nanotubos de carbono, nanoplaquetas de grafeno, resinas epoxi.

1. INTRODUCCIÓN

En la bibliografía existe una gran cantidad de artículos publicados acerca de los efectos de la adición de nanotubos de carbono (CNT) y nanoplaquetas de grafeno (GNP) en resinas termoestables de naturaleza epoxídica [1,2]. Es conocido que su adición puede inducir mejoras en el comportamiento eléctrico, térmico y mecánico de resinas. Sin embargo, la magnitud del incremento depende significativamente de la naturaleza del nanorrefuerzo y la matriz, el contenido y grado de dispersión del nanorrefuerzo y la interfase que se genere entre la matriz y el refuerzo.

Este trabajo se centra en el efecto combinado de CNT y GPN en las propiedades eléctricas y térmicas de resinas epoxi para evaluar su eficiencia e incluso su posible efecto complementario y/o sinérgico.



2. PARTE EXPERIMENTAL

Las resinas epoxi objeto de estudio han sido: LY556/XB3473, suministrada por Huntsman, en adelante LY, y MVR444, suministrada por Cytec. Los nanotubos de carbono (CNT) han sido suministrados por Nanocyl, con el nombre comercial NC7000, fabricados por CVD. Las nanoplaquetas de grafeno (GNP) han sido suministradas por Cheaptubes con el nombre comercial Grado 4 amino-funcionalizado (NH2-GNP), con un espesor medio de 6–8 nm y un tamaño de área lateral de 25 μ m.

El procedimiento de dispersión de CNT y GNP en resina ya se optimizó anteriormente mediante calandra [3]. Este procedimiento consiste en siete etapas o ciclos de calandra consecutivos, donde se disminuye progresivamente en cada etapa la distancia entre los tres rodillos, desde 140-50µm hasta 5-5µm y aumentando la velocidad de rotación desde 250 hasta 350rpm. El protocolo habitual supone, como primer paso, la dispersión del nanorrefuerzo en la parte epoxi de la resina y posterior desgasificación a 80°C durante 15 minutos. En el caso de combinar ambos refuerzos, se procede a dispersar cada refuerzo de forma independiente en la parte epoxi, aplicando a cada mezcla los tres primeros ciclos del proceso de calandrado, para posteriormente, unir ambas mezclas y terminar la dispersión con las cuatro etapas restantes de calandra. Finalmente, se añade el entrecruzante y se procede a su curado, a 140°C durante 8 horas.

La Tabla 1 recoge las muestras preparadas tanto de CNT y GNP individuales como de la combinación de ambos nanorrefuerzos.

Nombre	% CNT en peso (NC7000)	%GNP en peso (NH2-GNP)
LY	-	-
LY-0.1CNT	0,1	-
LY-5GNP	-	5
LY-8GNP	-	8
LY-10GNP	-	10
LY-12GNP	-	12
LY-0.1CNT-5GNP	0,1	5
LY-0.1CNT-8GNP	0,1	8
LY-0.1CNT-10GNP	0,1	10
LY-0.1CNT-12GNP	0,1	12

|--|



La conductividad eléctrica se ha determinado siguiendo la norma ASTM D257, con una fuente-medidor Keithley 2410, usando unas dimensiones de probeta de 10 x 10 x1 mm (ancho, largo, espesor) y pintura de plata para los contactos.

La conductividad térmica se ha medido con el método Hot-Disk según la norma ASTM E1225 en el equipo TPS 2500-S.

3. RESULTADOS

A continuación, en la Tabla 2 se recogen los datos de conductividad térmica y eléctrica, respectivamente, de las dispersiones estudiadas.

	Cond	Cond Cond		Mejora (respecto a LY)			Efecto combinado CNT/GNP	
Nombre	térmica (W/mK)	eléctrica (S/m)	hd. Cond. Eléctrica (órdenes de magnitud)		nd. ca (%)	Cond. Eléctrica (orden mag.) Respecto a	Cond. Térmica (%) vs. LY-	
			CNT	GNP	CNT	GNP	LY-xGNP	0.1CNT
LY	$0,125 \pm 0,005$	<10 ⁻⁸	-	-	-	-	-	-
LY- 0.1CNT	$0,246 \pm 0,001$	3,1 x 10 ⁻²	6	-	97	-	-	-
LY-5GNP	$0,335 \pm 0,004$	2,3 x 10 ⁻⁴	-	4	-	168	-	-
LY-8GNP	$0,394 \pm 0,027$	4,2 x 10 ⁻⁴	-	4	-	215	-	-
LY- 10GNP	$0,\!458 \pm 0,\!010$	-	-	-	-	266	-	-
LY- 12GNP	0,516 ± 0,018	1,01 x 10 ⁻⁴	-	4	-	313	-	-
LY- 0.1CNT- 5GNP	0,332 ± 0,003	1,05 x 10 ⁻²	-	-	-	-	2	35
LY- 0.1CNT- 8GNP	0,408 ± 0,009	2,4 x 10 ⁻²	-	-	-	-	2	66
LY- 0.1CNT- 10GNP	$0,461 \pm 0,001$	-	-	-	-	-	-	87
LY- 0.1CNT- 12GNP	0,485 ± 0,010	-	-	-	-	-	-	97

Tabla 2. Conductividad térmica de las resinas reforzadas con GNP y/o CNT.

Se confirma que la adición de CNTs provoca un importante incremento de la conductividad eléctrica siendo su nivel de percolación muy bajo, inferior al 0.1% en peso, superando en seis órdenes de magnitud la de la resina neta. Sin embargo, la adición de GNP no es tan eficiente para la mejora del comportamiento eléctrico de las resinas termoestables, puesto que su nivel de percolación es muy superior, 5% en peso. Además, el nivel de conductividad eléctrica alcanzado también es menor, casi dos



órdenes de magnitud inferior a los valores obtenidos con CNTs. Esto es debido a la geometría en 2D-nanométrica del CNT y 1D-nanométrica para el GNP, que hace que la superficie específica de los nanotubos sea muy superior a la del grafeno.

Sin embargo, es interesante comprobar que el efecto de los nanorrefuerzos en la conductividad térmica de la matriz polimérica es el inverso. La adición de GNP induce un importante aumento de la conductividad térmica de la matriz, siendo ésta mayor a mayores porcentajes de GNP. Un 5% en peso de GNP incrementa la conductividad térmica en un 168%, llegando a superar el 300% cuando el porcentaje de grafeno es 12%. En lo que respecta a las dispersiones de CNT, no se puede obtener el valor de conductividad para un 5% en peso ya que, con la técnica de dispersión utilizada, no se pueden añadir contenidos tan altos de CNT a la resina (como máximo 0,5 – 1% en peso). Esto es debido al incremento de viscosidad que durante su adición, experimenta la dispersión, lo que la hace improcesable a esos porcentajes. Sin embargo, los valores de conductividad térmica alcanzados con un 0,1% en peso de CNT ya superan en un 97% los de la resina neta.

En lo que respecta a la adición conjunta de CNT y GNP a la resina, se aprecia un efecto complementario de ambos nanorrefuerzos en la matriz, ya que contribuye a incrementar los valores de conductividad que aportan los nanorrefuerzos por sí solos. Por un lado, la adición de 0.1% CNT a dispersiones con porcentajes de GNP entre 5-8% en peso, provoca un incremento de la conductividad eléctrica de hasta 2 órdenes magnitud. Por otro lado, manteniendo el porcentaje de CNT en 0,1% en peso (debido a los problemas de viscosidad asociados), la adición de porcentajes de GNP comprendidos entre 5-12% en peso, supone un incremento de la conductividad térmica desde un 35 hasta un 97%, manteniéndose los valores de conductividad eléctrica.

Este fenómeno no es sinergia, ya que no provoca un aumento de las propiedades superior al obtenido de forma independiente; pero se puede hablar de efecto combinado o complementario, es decir, cada refuerzo provoca un ascenso de alguna propiedad de la resina, sin interferir en el resto de propiedades.

4. CONCLUSIONES

Debido a limitaciones en la viscosidad, el contenido de CNT que se puede adicionar a la resina epoxi, mediante dispersión por calandra, es inferior al 1% en peso, mientras que en el caso de adicionar GNP, esta cantidad puede alcanzar un 10-12% en peso. Sin embargo, en lo que respecta a las propiedades analizadas en este trabajo, se confirma que los CNT son refuerzos más eficientes que los GNP para aumentar la conductividad eléctrica de la resina, mientras que el GNP es un refuerzo más efectivo para mejorar su conductividad térmica. La adición de ambos refuerzos, CNT y GNP, provoca un efecto combinado y complementario, de forma que las resinas reforzadas con CNT y GNP presentan alta conductividad térmica y eléctrica, simultáneamente.



AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Ministerio de Economía y Competitividad del gobierno Español la financiación de este trabajo a través del proyecto Sensorgraph (MAT2013-46695-C3-1-R).

REFERENCIAS

[1] BAUHOFER W, KOVACS JZ (2009). A review and analysis of electrical percolation in carbon nanotube polymer composites. *Compos. Sci. Technol., 69, pp. 1486–1498.*

[2] CHATTERJEEE S, WANG JW, KUO WS, TAI NH, SALZMANN C, LI WL, ET AL. (2012). Mechanical reinforcement and thermal conductivity in expanded graphene nanoplatelets reinforced epoxy composites. *Chem. Phys. Lett.* 531, pp. 6–10.

[3] S.G. PROLONGO, R. MORICHE, A. JIMÉNEZ-SUÁREZ, M. SÁNCHEZ, A. UREÑA (2014). Advantages and disadvantages of the addition of graphene nanoplatelets to epoxy resins. *Eur. Polym. J.* 61, pp 206–214.





Aplicación de materiales reforzados con nanopartículas de carbono como sensores de deformaciones superficiales

R. Moriche, M. Sánchez, A. Jiménez-Suárez, S. G. Prolongo y A. Ureña Área de Ciencia e Ingeniería de Materiales, Universidad Rey Juan Carlos rocio.moriche@urjc.es

RESUMEN

El objetivo del presente trabajo es el desarrollo de sensores de deformaciones superficiales con una sensibilidad competitiva en el mercado actual de galgas extensiométricas. Para ello se realiza un estudio de la respuesta eléctrica de una capa de $\sim 300 \ \mu m$ de espesor de resina epoxi reforzada con nanopartículas de grafeno ante deformaciones de diferente naturaleza. La capa se dispone como una máscara sobre substratos de material compuesto de matriz polimérica reforzada con fibra de vidrio o de carbono. De este modo, para aplicaciones en las que se requiera la monitorización en tiempo real de deformaciones de esta naturaleza, la capa podría incorporarse en la fabricación del componente.

El contenido de nanopartículas en la matriz varía según la naturaleza de la misma. Para el caso estudiado, se emplea un contenido del 3 % en peso. La sensibilidad de los sistemas propuestos es elevada mostrando una tendencia exponencial asociada a la variación de la resistencia eléctrica por efecto túnel. Asimismo el sensor permite discernir entre deformaciones de compresión y de tracción hasta deformaciones máximas de 0.03 mm/mm, deformación a la que se produce el fallo del sistema desarrollado.

Además el sensor permite detectar la existencia de deformaciones permanentes acumuladas en el componente así como deformaciones cíclicas, en la región elástica del sensor, sin la pérdida de sus propiedades.

PALABRAS CLAVE: Grafeno, sensor superficial, deformaciones.

1. INTRODUCCIÓN

El empleo de galgas extensiométricas como sistema de monitorización estructural localizado es frecuente en componentes estructurales que requieren la determinación de deformaciones de forma remota. El principal inconveniente es que el sistema permite únicamente la monitorización localizada en un área y no en la superfície completa [1].

Se ha demostrado que la adición de grafeno a matrices poliméricas permite la formación de una red eléctrica que dota al material de una elevada piezorresistividad [2,3]. Por esta



razón se propone un sistema basado en una matriz de resina epoxi dopada con nanopartículas de grafeno para su aplicación como sensores superficiales en materiales compuestos reforzados con fibra de vidrio y de carbono. La principal ventaja que presenta este sistema es que, al disponerse como un recubrimiento, se podría aplicar formando una superficie continua en el componente solucionando el carácter puntual de las galgas extensiométricas. Asimismo, el sistema permite la localización en regiones acotadas en aquellas aplicaciones que lo requieran mostrando la dualidad galga-sensor continuo.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1 Materiales

El polímero empleado como matriz de los materiales nanorreforzados es una resina epoxi de calidad aeronáutica de *Huntsman*, base DGEBA (*Araldite LY556*) curada con una amina aromática (*Araldite XB3473*).

El nanorrefuerzo está constituido por nanopartículas de grafeno (GNP), con un tamaño lateral medio de 25 μ m y 6 – 8 nm de espesor, cuyo proveedor es *XGScience*.

2.2 Métodos

Los sensores de deformaciones superficiales tienen un contenido de refuerzo del 3 % en peso. La dispersión de las GNP se realiza en el monómero empleando un proceso en dos etapas que combina la aplicación de ultrasonidos durante 45 minutos y una secuencia de tres ciclos de calandra optimizado en un estudio previo [4]. Una vez se completa la dispersión, se elimina el aire ocluido en la mezcla mediante la aplicación de vacío a una temperatura de 80 °C durante 15 minutos y posteriormente se añade el entrecruzante en relación 100:23 (*LY556/XB3473*) en peso. El recubrimiento de la superficie de los substratos de fibra de vidrio y fibra de carbono se realiza con un marco con cinta de alta temperatura para asegurar un espesor uniforme y controlado. Los materiales ensayados como galgas extensiométricas tienen un área de 30 x 5 mm². El ciclo de curado se lleva a cabo a 140 °C durante 8 h.

Los ensayos de flexión se realizan de acuerdo con la norma *ASTM D790*. Los contactos eléctricos para la monitorización de las deformaciones superficiales se disponen a una distancia de 15 mm en la superficie de las galgas haciendo uso de pintura de plata para disminuir la resistencia de contacto. La medida de la resistencia eléctrica de la superficie se realiza de forma simultánea al ensayo de flexión con un equipo *Agilent 34410A*.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La adición de un 3 % en peso de GNP a la resina epoxi crea una red conductora susceptible a variaciones dimensionales provocadas por la aplicación de carga. Esta piezorresistividad hace posible que estos sistemas se puedan aplicar como sensores de deformaciones en componentes estructurales [5].

En particular, este trabajo se centra en su aplicación como sensores de deformaciones superficiales como recubrimientos en substratos de materiales compuestos de matriz



polimérica. El espesor de los recubrimientos empleados como galgas es de $\sim 300 \,\mu\text{m}$, tal y como se puede ver en la figura 1, donde se muestra la perfilometría óptica del sistema (Figura 1a) así como el perfil del mismo (Figura 1b).



Fig. 1. Perfilometría de las galgas extensiométricas: (a) representación 3D y (b) perfil de espesor.

La Figura 2 muestra resultados representativos de los ensayos a flexión llevados a cabo con la galga dispuesta en la superficie sometida a compresión. En la Figura 2a, donde se representa gráficamente la respuesta, tanto mecánica como eléctrica, del ensayo completo, se pueden distinguir dos regiones diferenciadas. Una primera región en la que la curva asociada a la resistencia normalizada ($\Delta R/R_o$) evoluciona sin mostrar cambios pronunciados, que coincide con la zona lineal de la carga, y una segunda región en la que se producen saltos en la resistencia normalizada coincidentes con las caídas en la carga. Por último, se produce la pérdida de señal eléctrica, que es simultánea al fallo de la galga cuando se alcanza la deformación máxima del sistema.

Si se aumenta la Región 1 con el objetivo de clarificar la respuesta eléctrica (Figura 2b), se puede observar que la resistencia normalizada experimenta una caída inicialmente hasta una flecha de 1.6 mm. Esta disminución de la resistencia normalizada está asociada a la creación de nuevos caminos que se producen inicialmente debido a la compresión. Sin embargo, si la deformación en el sistema aumenta, la resistencia normalizada cambia su tendencia produciéndose un aumento de la misma. Este efecto es debido a que cuando la deformación a compresión supera un umbral, se producen discontinuidades en la red conductora por el aumento de la distancia entre partículas.



Este efecto ha sido observado por L. Wang y col. [6] en siliconas reforzadas con nanotubos de carbono.



Fig. 2. Respuesta mecánica y eléctrica del sistema con la galga dispuesta en la superficie sometida a compresión: (a) ensayo completo y (b) Región 1 ampliada.

Si se estudia el sistema localizando el sensor de deformaciones en la superficie sometida a tracción se obtienen los resultados representados en la Figura 3. Se puede observar, en este caso, que la resistencia normalizada aumenta con una tendencia exponencial debido al mecanismo dominante de efecto túnel [7,8] que tiene lugar cuando el contenido de nanorrefuerzo es próximo al nivel de percolación (2 %). De nuevo se produce un aumento de la resistencia eléctrica cuando se produce el fallo del sensor (región de pérdida de contacto eléctrico). Sin embargo, la red se recupera al dejar de aplicar la carga. La diferencia entre la resistencia eléctrica final de la galga y la inicial está asociada a la presencia de un fallo permanente en la misma que causa el detrimento de la red eléctrica.



Fig. 3. Respuesta mecánica y eléctrica del sistema con la galga dispuesta en la superficie sometida a tracción.

El fallo de los sensores se produce a una deformación de ~ 0.03 mm/mm, por lo que el rango de aplicación se encontraría por debajo de ese límite. Actualmente existen galgas comerciales con deformaciones máximas en torno a este valor pero las sensibilidades de las mismas son menores a la de los sensores desarrollados aunque presentan una dependencia lineal con la deformación [9].

Se ha demostrado que la aplicación de una carga permanente provoca un aumento de la resistencia que permanece constante durante la aplicación de la misma. Si la carga cesa, red eléctrica se recupera, volviendo al valor inicial de resistencia eléctrica. Esto demuestra a su vez la reversibilidad del sensor ya estudiada por otros autores como L. M. Chiacchiarelli y col. [8].

4. CONCLUSIONES

Se han desarrollado sensores superficiales basados en el refuerzo de resina epoxi con nanopartículas de grafeno. La adición de GNP provoca que el material sea piezorresistivo permitiendo su uso como galgas extensiométricas en componentes estructurales. Los ensayos a flexión llevados a cabo elucidan una elevada sensibilidad de los sensores permitiendo discernir entre deformaciones provocadas por la compresión y aquellas provocadas por tracción. La limitación de las galgas viene determinada por la máxima deformación admisible por el sistema GNP/epoxi que se encuentra en un 3%.

AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer al Ministerio de Economía y Competitividad del Gobierno de España (Project MAT2013-46695-C3-1-R) y al Gobierno de la Comunidad de Madrid (P2013/MIT-2862).



REFERENCIAS

- 1. FARRAR, C. R. WORDEN K. (2007). An introduction to structural health monitoring. *Philos. Trans. Math. Phys. Eng. Sci.*, 365, pp. 303–15.
- 2. ZHAO, J. HE, C. YANG, R. SHI, Z. CHENG, M. YANG, W. XIE, G. WANG, D. SHI, D. ZHANG, G. (2012). Ultra-sensitive strain sensors based on piezoresistive nanographene films. *Appl. Phys. Lett.*, 101, pp. 063112-1-5.
- HOSSEINZADEGAN, H. TODD, C. LAL, A. PANDEY, M. LEVENDORF, M. PARK, J. (2012). Graphene has ultra high piezoresistive Gauge factor en 25th Int. Conf. Micro Electro. Mech. Syst. (MEMS), París, Francia, pp. 611–4.
- MORICHE, R. PROLONGO, S. G. SÁNCHEZ, M. JIMÉNEZ-SUÁREZ, A. SAYAGUÉS, M. J. UREÑA, A. (2015). Morphological changes on graphene nanoplatelets induced during dispersion into an epoxy resin by different methods. *Compos. Part B Eng.*, 72, pp. 199–205.
- ALAMUSI, HU, N. FUKUNAGA, H. ATOBE, S. LIU, Y. LI, J. (2011). Piezoresistive strain sensors made from carbon nanotubes based polymer nanocomposites. *Sensors*, 11, pp. 10691–723.
- 6. WANG, L. WANG, X. LI, Y. (2012). Relation between repeated uniaxial compressive pressure and electrical resistance of carbon nanotube filled silicone rubber composite. *Compos. Part A-Appl. S.*, 43, pp. 268-274.
- GEORGOUSIS, G. PANDIS, C. KALAMIOTIS, A. GEORGIOPOULOS, P. KYRITSIS, A. KONTOU, E. PISSIS, P. MICUSIK, M. CZANIKOVA, K. KULICEK, J. OMASTOVA, M. (2015). Strain sensing in polymer/carbon nanotube composites by electrical resistance measurement. *Compos. Part B Eng.*, 68, pp. 162–9.
- 8. CHIACCHIARELLI, L. M. RALLINI, M. MONTI, M. PUGLIA, D. KENNY, J. M. TORRE, L. (2013). The role of irreversible and reversible phenomena in the piezoresistive behavior of graphene epoxy nanocomposites applied to structural health monitoring. *Compos. Sci. Technol.*, 80, pp. 73–9.
- 9. Vishay [http://www.vishaypg.com/micro-measurements/stress-analysis-straingages/all-linear-patterns/].



Estudio de la degradación en ambientes marinos de probetas de adhesivo acrílico reforzado con diferentes concentraciones de nanoplatelets de grafeno y fibra de vidrio

<u>C. Alía</u>, A. G. Luengos, R. Ocaña, JM. Arenas Reina, JJ. Narbón Dept. de Ingeniería Mecánica, Química y Diseño Industrial. Grupo de Investigación de Diseño y Fabricación Industrial. Universidad Politécnica de Madrid <u>cristina.alia@upm.es</u>

RESUMEN

Las uniones adhesivas se utilizan cada vez con más frecuencia en diversos sectores industriales sustituyendo o complementando sistemas tradicionales de unión como la soldadura o el remachado debido a las ventajas que presentan: menor peso, estanqueidad, eliminación de la corrosión galvánica, etc., incluso en condiciones ambientales desfavorables. La mayoría de las uniones adhesivas están expuestas a la acción del agua cuando la humedad relativa es suficientemente elevada y es prácticamente imposible evitar que difunda al interior del adhesivo. Con mayor motivo, por tanto, su aplicación en ambientes marinos está limitada, debido a los procesos de degradación que experimentan los adhesivos y que conlleva una importante disminución de las propiedades mecánicas iniciales del conjunto y, que finalmente, puede producir el fallo de la unión adhesiva en servicio.

Por otro lado, se están empleando nanoplatelets de grafeno y fibra de vidrio como refuerzo en las matrices poliméricas debido a que aportan un aumento de la tenacidad y de la rigidez. La adición de cargas en la matriz puede producir modificaciones estructurales y en las propiedades, lo que puede conllevar una mejora en el comportamiento del adhesivo en ambientes marinos. Sin embargo, por encima de ciertos porcentajes en volumen del nanorrefuerzo, se empieza a afectar el comportamiento mecánico del polímero y se multiplican los problemas de procesado. En este trabajo se ha estudiado la degradación química de un adhesivo acrílico, en agua de mar natural en condiciones de inmersión total para distintos tiempos de ensayos y diferentes concentraciones de nanoplatelets de grafeno y fibra de vidrio. Se han evaluado las propiedades mecánicas según los porcentajes de refuerzo y los tiempos de inmersión en agua marina. También se ha determinado el porcentaje de concentración de agua absorbida, los coeficientes de difusión del agua en este adhesivo y los perfiles de concentración.

PALABRAS CLAVE: Adhesivo acrílico, nanoplatelets de grafeno, fibra de vidrio, degradación en agua de mar.



1. INTRODUCCIÓN

Los adhesivos son materiales que en la actualidad se encuentran en fase de auge y expansión dadas las diferentes y múltiples ventajas que presentan frente a otros tipos de uniones tradicionales como la soldadura, el remachado o el atornillado [1]. Sin embargo, las uniones adhesivas no sólo deben soportar las fuerzas mecánicas que se apliquen sobre ellas, sino que también deben resistir las condiciones del ambiente en el que se apliquen. La resistencia mecánica de las uniones adhesivas se ve afectada por factores tan comunes como la temperatura, humedad, fluidos químicos, degradación ambiental, etc. De todos ellos, la humedad y la temperatura son, con diferencia, los factores más agresivos en la degradación de uniones adhesivas. La presencia abundante del agua, combinada con su capacidad de penetrar en todo tipo de polímeros (en mayor o menor grado) presenta, en conjunto, un gran problema. Ya sea una exposición corta o larga, la humedad o presencia del agua puede causar cambios irreversibles en las propiedades químicas y físicas de los adhesivos. Esta molécula de alta polaridad actúa fuertemente en los sistemas adhesivos que contienen grupos hidroxilo, como los epoxis, poliuretanos y acrílicos. Los grupos hidroxilo son hidrófilos y forman enlaces con el agua formando una reacción de hidrólisis, que rompe las cadenas del polímero en otras más pequeñas, debilitándose la fuerza de unión del polímero. Cuando se produce absorción de agua por parte del adhesivo, suele causar su "plastificación", reduciéndose así la temperatura de transición vítrea (Tg), su módulo de elasticidad y la resistencia del sistema polimérico [2]. La pérdida de propiedades del adhesivo en ocasiones puede verse incrementada en el caso del agua marina, acelerándose aún más el proceso de degradación debido a la presencia de cloruro sódico [3].

Por otro lado, la adición de cargas en la matriz conlleva modificaciones estructurales y en las propiedades que pueden mejorar el comportamiento del adhesivo en ambientes marinos. Sin embargo, por encima de ciertos porcentajes en volumen, el nano refuerzo empieza a afectar al comportamiento mecánico del polímero y se multiplican los problemas de procesado. En este sentido, se están empleando nanoplatelets de grafeno (NG) y fibra de vidrio (FV) como refuerzos en las matrices poliméricas debido a que aportan un aumento de la tenacidad y de la rigidez [4,5]. En este trabajo se van a fabricar probetas de adhesivo en masa de adhesivo acrílico reforzado con diferentes porcentajes de cargas para estudiar la degradación química en agua de mar natural en condiciones de inmersión total para distintos tiempos de ensayos. Se han añadido diferentes concentraciones de NG y FV. Se han determinado experimentalmente los porcentajes de absorción de agua marina a lo largo de los diferentes periodos de inmersión, los coeficientes de difusión, los perfiles de concentración y se ha evaluado la pérdida de propiedades mecánicas debidas a los fenómenos hidrolíticos.

2. DEGRADACIÓN EN AGUA DE MAR NATURAL

Los adhesivos acrílicos, al igual que muchos otros polímeros, tienen una resistencia química al agua intrínseca, esto es, que la corrosión superficial por agua en presencia de oxigeno no es significativa, aunque el agua sí es absorbida por la superficie de la resina y produce difusión en la matriz de ésta. Si el porcentaje de agua en el polímero es



pequeño se suelen aplicar las leyes de Fick para predecir el impacto de la difusión. Para determinar los coeficientes de difusión se ha medido la variación de peso sufrida por cada probeta antes y después de permanecer durante determinados periodos de tiempo sumergidas totalmente en agua de mar natural de Alicante. La secuencia de tiempos seguida ha sido 0, 2, 4, 8, 16, 32 y 64 días. Una vez seleccionadas todas las probetas que van a ser usadas en el proceso se procede a realizar una pesada inicial para determinar el peso inicial. Todas las probetas se han sumergido en agua de mar natural. Cada día de mediciones se extrae la probeta del recipiente y se procede a un secado basto del agua superficial por medio de papel absorbente, produciendo una eliminación de agua físicamente, por lo que la probeta tendrá un masa (m_1) mayor que la masa inicial (m_0) . Con cada pesada lo que obtenemos es la concentración de fluido absorbido. Así, representando la concentración frente al tiempo obtenemos la curva de difusión de Fick para cada carga. En la región lineal obtenemos los coeficientes de difusión. Suponiendo que la difusión del agua en estos polímeros sigue la lev de Fick y utilizando los coeficientes de difusión determinados experimentalmente podemos determinar los perfiles de concentración de agua de mar en el adhesivo y el tiempo para que el centro de la probeta en masa alcance un nivel crítico de humedad suficiente para provocar un daño no reversible en las propiedades de los polímeros.

3. PARTE EXPERIMENTAL

Se ha empleado un adhesivo acrílico bicomponente (Loctite 3295 A&B, Henkel, Alemania), debido a que se trata de una de las más recientes y versátiles familias de adhesivos empleadas en el ensamblaje de piezas en la industria. Este adhesivo presenta reacción exotérmica, puntos bajos de inflamación, fragilidad y tiempos cortos de manipulación. Se han fabricado probetas de adhesivo en masa según la norma EN ISO 527-2. Todas las probetas fueron curadas durante 24 horas. calibradas dimensionalmente, pesadas e identificadas. Las cargas empleadas han sido NG y FV como refuerzos en las matrices poliméricas. Nanoplatelets de grafeno Avangrp[©] (AVANZARE Innovación Tecnológica SL, La Rioja, España) han sido usados en este trabajo. Tienen alta conductividad térmica y eléctrica, elevado módulo de Young y facilidad de dispersión en polímeros con una concentración de nanografeno de un 98.5% y un tamaño de partículas de 2 a 5 µm de longitud y menos de 10 nm de espesor, con una concentración menor a 0.2 g/cm³.El otro refuerzo empleado es fibra de vidrio corta (1 mm de longitud aproximadamente). Tres porcentajes de NG (0.05, 1 y 5%) y dos de FV (0.05 y 1%) fueron añadidos al adhesivo acrílico. El adhesivo y la correspondiente cantidad de refuerzo se añadieron en un vaso de precipitados y la mezcla se agitó manualmente durante 3 minutos. El activador se añadió al conjunto y se mezcló manualmente durante 1 minuto.

Una vez sometidas al envejecimiento se han realizado ensayos de tracción empleando una máquina de ensayos modelo TN-MD (HOYTOM, Bilbao, España) motorizada con control automático por ordenador. Su capacidad es de 200 kN, la carrera del pistón es de 125 mm y la velocidad de desplazamiento se ha fijado en 2 mm/min. Se han realizado 3 ensayos de cada porcentaje y tiempo de inmersión.



4. **RESULTADOS**

4.1 Cálculo de los Coeficientes de Difusión y de los Perfiles de Concentración

Considerando que la difusión de especies químicas en un material polimérico es un proceso que depende del tiempo y de la temperatura y que puede ser expresado por medio de la segunda ley de Fick, se han calculado los coeficientes de difusión para cada uno de los casos estudiados.

$$\frac{dC}{dt} = D \frac{d^2 C}{dx^2} \tag{1}$$

Siendo:

C: Concentración de agua de mar absorbida (%), D: Coeficiente de difusión del agua en cada uno de los adhesivos (m²s⁻¹), t: Tiempo (s), x: Distancia a lo largo del ancho de la probeta (m). La Tabla 1 resume los resultados del cálculo de los coeficientes de difusión para ambos tipos de refuerzos: de fibra de vidrio (FV) y nanoplatelets de grafeno (NG).

% FV	D_{FV}	% NG	D _{NG}
0	1.33x10 ⁻¹²	0	1.33x10 ⁻¹²
0.05	7.67x10 ⁻¹³	0.05	1.41x10 ⁻¹²
1	1.45x10 ⁻¹²	1	7.44x10 ⁻¹³
		5	2.93x10 ⁻¹²

Tabla 1. Coeficientes de difusión en función del porcentaje de refuerzo

Para ambos refuerzos se observa que el coeficiente de difusión del agua es mayor cuanto mayor es el porcentaje de refuerzo (1% en FV y 5% en NG). Los menores valores de los coeficiente de difusión son para porcentajes de refuerzo intermedios (0.05% en FV y 1% en NG). Esto puede ser debido a que la carga es capaz de absorber gran cantidad de agua y al aumentar el porcentaje se produce mayor absorción. A partir de los coeficientes de difusión calculados experimentalmente se determinan los perfiles de concentración. La Figura 1 muestra los perfiles de concentración del adhesivo sin refuerzo (0%). Se observa cómo va penetrando el agua de mar en el adhesivo por ambos bordes en función del tiempo de inmersión. A mayor tiempo de inmersión mayor difusión del agua en el adhesivo.



Fig. 1. Perfiles de concentración del adhesivo sin carga



4.2 Evaluación de la resistencia mecánica

Las Figuras 2 y 3 muestran los valores medios de resistencia máxima obtenidos de los ensayos de tracción de cada porcentaje de refuerzo, con respecto a cada periodo de inmersión. Analizando primero el adhesivo sin envejecer (0 días de inmersión), se observa que cuando se refuerza con FV el porcentaje de 0.05% es el que mayores valores de tensión tiene mejorando las propiedades un 42% respecto al valor inicial. Para el caso de los NG es el porcentaje de 5% con el que se consiguen las mejores propiedades mecánicas (49% respecto al valor inicial).



Fig. 2. Tensión frente al tiempo de inmersión en agua de mar para distintos porcentajes de FV



Fig. 3. Tensión frente al tiempo de inmersión en agua de mar para distintos porcentajes de NG

Sin embargo, con la inmersión en agua de mar natural este comportamiento va cambiando a lo largo del tiempo. Se observa, para ambos refuerzos, que para periodos cortos de inmersión en agua de mar (hasta 8 días) al introducir una carga en el adhesivo se mejoran las propiedades mecánicas de adhesivo. Sin embargo para tiempos de inmersión elevados introducir cargas en el polímero produce una disminución de las



propiedades mecánicas debido a que se pueden comportar como puntos de concentración de tensiones produciendo zonas de inicio de fractura. También se observa que, en general, al añadir NG al adhesivo se obtienen valores de tensión superiores a los de la FV debido a una mejor dispersión de la carga y a su elevado Módulo de Young.

5. CONCLUSIONES

Se han realizado probetas de adhesivo en masa con distintos porcentajes de nanoplatelets de grafeno (NG) y de fibra de vidrio (FV) y se ha desarrollado una metodología experimental para determinar mediante un proceso de degradación los coeficientes de difusión del adhesivo acrílico. Se ha concluido que para porcentajes de carga elevados aumentan los valores de los coeficientes de difusión. A partir de estos coeficientes de difusión se han determinado los perfiles de concentración de agua de mar en el adhesivo. Esta metodología nos permitirá predecir el comportamiento del mismo a lo largo del tiempo en condiciones de servicio. Para evaluar la variación de las propiedades mecánicas se han realizado ensayos a tracción con diferentes concentraciones de carga de NG y FV en adhesivo en masa para diferentes tiempos de envejecimiento. Se observa que cuando se refuerza con FV el porcentaje de 0.05% es el que mayores valores de tensión presenta y para el caso de los NG el porcentaje es de 5%. Sin embargo, al aumentar el tiempo de inmersión este comportamiento varía y se ha comprobado que para pequeños tiempos de inmersión la introducción de cargas favorece las propiedades mecánicas perdiéndose este beneficio con el tiempo de inmersión. Estos resultados corroboran los valores de los coeficientes de difusión obtenidos donde observamos que a más porcentaje de NG se obtiene una mayor difusión de agua, por lo que se puede concluir que el agua, de manera general, afecta negativamente al NG.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a Antonio Conesa de Henkel el adhesivo suministrado.

REFERENCIAS

- 1. SINA EBNESAJJAD (2014). En Adhesives Technology Handbook, pp. 1-5.
- 2. A.M.PEREIRA, P.N.B.REIS, J.A.M.FERREIRA, F.V.ANTUNES (2013). Effect of saline environment on mechanical properties of adhesive joints, en *International Journal of Adhesion and Adhesives*, pp. 99-104.
- 3. C. ALÍA GARCÍA, P. PINILLA CEA, J.M. ARENAS REINA, J.C. SUÁREZ BERMEJO (2013). Degradación a largo plazo de uniones adhesivas. Ensayos acelerados en modo mixto, en *Innovaciones Científicas de Adhesión*, pp. 21-24.
- 4. GI HO PARK, KI TAE KIM, YOUNG TAE AHN, HYUNG-IL LEE, HAN MO JEONG (2014). The effects of graphene on the properties of acrylic pressuresensitive adhesive, en *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, pp. 4108-4111.
- 5. ALMIR SILVA NETO, DIEGO THADEU LOPES DA CRUZ, ANTONIO FERREIRA ÁVILA (2013), Nano-modified Adhesive by Graphene: The single lapjoint case, en *Ibero-american Journal of Materials*, pp. 592-596.



Mejora de la estabilidad térmica del ácido poliláctico mediante dispersión de nanoarcillas modificadas

F. Carrasco¹, J.J. Bou², O.O. Santana³, M.A. Sánchez-Soto³, J. Cailloux³, <u>M.Ll. Maspoch³</u>

¹Departamento de Ingeniería Química, Universitat de Girona, España.

²Departamento de Ingeniería Química, Universitat Politècnica de Catalunya, España ³Centre Català del Plàstic, Universitat Politècnica de Catalunya, España

RESUMEN

Se ha desarrollado una nueva ecuación analítica general para el estudio de la cinética de descomposición térmica de nanocompuestos de ácido poliláctico y montmorillonita modificada con un catión orgánico. Este novedoso método integral consiste en incluir una forma modificada de la ecuación de Sestak-Berggren, $f(\alpha) = c (1 - \alpha)^n \alpha^m$, en la ecuación analítica general. Este procedimiento es netamente mejor que el que utiliza cinéticas convencionales de orden n, cuya función de la conversión es: $f(\alpha) = (1 - \alpha)^n$. También se han optimizado los valores de m y n teniendo en cuenta el conjunto de experimentos llevados a cabo a diferentes velocidades de calentamiento ($\beta = 1, 2, 4 \ y \ 8 \ K/min$) y a velocidad de reacción constante (r = 0.004 min⁻¹). Los parámetros cinéticos se han comparado con los obtenidos por métodos cinéticos diferenciales e isoconversionales convencionales. Se ha podido demostrar que la dispersión de nanoarcillas en la matriz de ácido poliláctico conduce a materiales térmicamente más estables. Además, el nanocompuesto con 0.5% de nanoarcilla ha resultado ser más resistente a la degradación térmica que el que contiene 2.5%, debido a la presencia de agregados en este último.

PALABRAS CLAVE: Ácido poliláctico, nanoarcilla, descomposición térmica, cinética mejorada, energía de activación.

1. INTRODUCCIÓN

La degradación térmica del ácido poliláctico (PLA) es un proceso complejo, que implica diversos tipos de fenómenos: reacciones de rotura aleatoria de cadenas, despolimerización, degradación oxidativa, transesterificaciones intra e intermoleculares, hidrólisis, eliminación pirolítica y reacciones radicalarias [1]. Con el fin de reducir la degradación de la arquitectura molecular de los polímeros que se someten a procesos térmicos en su manufactura, se ha propuesto añadir nanorrefuerzos, tales como nanopartículas de montmorillonita modificada con cationes orgánicos (OMMT). De esta manera, es posible abaratar el coste del producto final y mejorar sus propiedades mecánicas y térmicas, todo ello sin modificar las condiciones operatorias de procesado. La modelización de la degradación térmica utiliza a menudo ecuaciones cinéticas de primer orden o de orden n. Ahora bien, la complejidad de los procesos moleculares hace



que dicha hipótesis no sea la más adecuada. Por este motivo, se han substituido tales ecuaciones cinéticas por otras que contienen dos parámetros (n y m), en lugar de uno solo (n). Así pues, se ha introducido una forma modificada de la ecuación de Sestak-Berggren [2] en la ecuación analítica general (GAE), desarrollada por Carrasco [3], con el fin de llegar a una nueva ecuación cinética más representativa.

2. MODELIZACIÓN CINÉTICA

Las funciones de la conversión para un modelo cinético de orden n y para aquel resultante de la aplicación de una forma modificada de la ecuación de Sestak-Berggren son las siguientes:

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n \tag{1}$$

$$f(\alpha) = c \left(1 - \alpha\right)^n \alpha^m \tag{2}$$

La ecuación a utilizar por el procedimiento diferencial convencional para una reacción de orden n es la siguiente:

$$ln\left(\frac{\frac{d\alpha}{dt}}{f(\alpha)}\right) = lnA - \frac{E}{R} \frac{1}{T}$$
(3)

Por otro lado, al introducir funciones de la conversión (ec. 1 y 2) en la ecuación analítica general (que es un procedimiento cinético integral), resultan las siguientes expresiones, que permiten calcular los parámetros cinéticos de la descomposición térmica:

$$\ln\left[\beta \; \frac{1 - (1 - \alpha)^{1 - n}}{(1 - n) T^2 \left(1 - \frac{2RT}{E}\right)}\right] = \; \ln\frac{AR}{E} - \frac{E}{R} \frac{1}{T} \tag{4}$$

$$\ln\left[\beta \; \frac{\frac{1-(1-\alpha)^{1-n}}{1-n} + \frac{\alpha^{1-m}}{1-m}}{T^2\left(1-\frac{2RT}{E}\right)}\right] = \ln\frac{cAR}{E} - \frac{E}{R} \frac{1}{T}$$
(5)

3. MATERIALES Y MÉTODOS

Se ha utilizado un tipo comercial de ácido poliláctico (PLA 2002D, Natureworks®), con las siguientes propiedades: densidad relativa = 1.24, contenido en monómero D = 4.25%, contenido en monómero residual = 0.3%, temperatura de fusión normal = 153°C y temperatura de transición vítrea = 58°C. El nanorrelleno (OMMT) es montmorillonita (Cloisite® 30B, Southern Clay Products), modificada con un catión orgánico $[N(CH_3)(C_2H_4OH)_2R]^+$, donde R es un radical alifático de 16-18 átomos de carbono.



La primera etapa del proceso de fabricación fue la producción de un masterbatch en una extrusora de doble husillo corrotativa, que opera a 80 rpm, con un tiempo de residencia de 150 s y un perfil de temperatura de 145-195°C. Tras la granulación y el secado, se introdujo el granulado en la extrusora con el fin de homogeneizar el nanocompuesto. A continuación, se introdujo en la extrusora el masterbatch homogeneizado con PLA con el fin de preparar materiales con las siguientes composiciones finales: 0.5 y 2.5% en peso de OMMT.

Los análisis termogravimétricos se realizaron en una atmósfera inerte, con un flujo de N₂ de 70 mL/min. Se llevaron a cabo experimentos a varias velocidades de calentamiento ($\beta = 1, 2, 4 \text{ y } 8 \text{ K/min}$) y también en condiciones de velocidad de reacción constante (r = 0.004 min⁻¹). La masa de las muestras fue aproximadamente de 9 mg.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La figura 1 muestra las curvas de conversión experimentales del nanocompuesto al 2.5% de OMMT a diferentes velocidades de calentamiento (($\beta = 1, 2, 4 \ y \ 8 \ K/min$) y a velocidad de reacción constante (CRTA) de r = 0.004 min⁻¹. La forma de las curvas a las diferentes velocidades de calentamiento indica claramente que la descomposición del nanocompuesto tiene lugar en un solo estadio.



Fig. 1. Variación de la conversión con la temperatura a diferentes velocidades de calentamiento y a velocidad de reacción constante (CRTA).

A partir de las curvas termogravimétricas, es posible determinar temperaturas características de la descomposición térmica, como, por ejemplo, la temperatura inicial de descomposición (T_5), que es un parámetro fundamental, ya que establece la estabilidad térmica de la matriz y de los nanocompuestos (véase tabla 1). El nanocompuesto al 0.5% de OMMT tiene mayor estabilidad térmica que la matriz de PLA, tal como demuestran los resultados de temperatura inicial de descomposición. Sin



embargo, el nanocompuesto al 2.5% de OMMT es menos estable térmicamente que la matriz polimérica. Esto es debido a la formación de agregados, que presentan menor estabilidad térmica y son consecuencia de una dispersión deficiente y no homogénea de las nanopartículas. Por ejemplo, a 4 K/min, el nanocompuesto al 0.5% de OMMT tiene una temperatura inicial de descomposición 12°C superior a la del PLA, mientras que la del nanocompuesto al 2.5% es 5°C inferior a la del PLA.

		T ₅ (°C)			$T_m (^{\circ}C)$	
β (K/min)	PLA	NC0.5%	NC2.5%	PLA	NC0.5%	NC2.5%
1	270.3	273.4	258.5	311.9	312.3	312.4
2	283.2	290.2	270.8	322.5	328.9	326.2
4	290.7	302.7	285.7	330.5	339.4	335.9
8	309.3	310.9	303.3	346.4	343.8	351.6

Tabla 1.	Temperaturas	características o	de descom	posición	térmica.
----------	--------------	-------------------	-----------	----------	----------

La figura 2 ilustra la bondad del modelo cinético que utiliza la derivada de la conversión (i.e. método diferencial) para una reacción de orden n (ec. 3), mientras que la figura 3 muestra los resultados obtenidos al incorporar una forma modificada de la ecuación de Sestak-Berggren en la ecuación analítica general (ec. 5). A la vista de las rectas de regresión, resulta claro que el ajuste de los datos experimentales es notoriamente mejor al utilizar el último modelo (ec. 5). En ambos casos, la energía de activación se obtiene a partir de la pendiente de la recta de regresión. Por consiguiente, el nuevo modelo cinético que se presenta en este trabajo consigue excelentes ajustes para el conjunto de experimentos a diferentes velocidades de calentamiento, lo que lo hace más universal.

La tabla 2 compara los valores de energía de activación obtenidos mediante la ecuación analítica general (GAE) con métodos cinéticos convencionales.

		E (kJ/mol)	
Método	PLA	NC0.5%	NC2.5%
Kissinger	171	140	154
Friedman	168 ± 4	160 ± 10	154 ± 3
Flynn-Wall-Ozawa (FWO)	162 ± 6	137 ± 6	158 ± 3
Diferencial + $f(\alpha) = (1 - \alpha)^n$	165	162	155
Diferencial + $f(\alpha) = c (1 - \alpha)^n \alpha^m$	166	161	155
$GAE + f(\alpha) = (1 - \alpha)^n$	168	150	164
$GAE + f(\alpha) = c (1 - \alpha)^n \alpha^m$	161	140	157

Tabla 2. Comparación de valores de energía de activación obtenidos mediante diferentes métodos cinéticos.

De estos resultados se infiere que la energía de activación obtenida mediante la ecuación analítica general mejorada (ec. 5) es estadísticamente la misma que la calculada mediante el método isoconversional de Flynn-Wall-Ozawa. Los mejores valores de la energía de activación, evaluados mediante la ecuación analítica general (GAE) que incorpora una forma modificada de la ecuación de Sestak-Berggren, son los siguientes: 161 kJ/mol (156-168 kJ/mol por medio del método de FWO) para el PLA,



140 kJ/mol (131-143 kJ/mol) para el nanocompuesto al 0.5% de OMMT y 157 kJ/mol (155-161 kJ/mol) para el nanocompuesto al 2.5% de OMMT. Aunque la energía de activación para el nanocompuesto al 0.5% de OMMT ha resultado ser inferior, su estabilidad térmica es superior, ya que el proceso de degradación térmica tiene lugar a temperaturas superiores. También, a partir de estas curvas, ha sido posible visualizar la menor estabilidad térmica del nanocompuesto al 2.5% de OMMT. La mayor proporción de nanopartículas provoca la formación de agregados, tal como se ha puesto de manifiesto a través de la difracción de rayos X (XRD) y de la microscopía electrónica de barrido (SEM) [4]. Tales agregados son responsables de la aparición de zonas lábiles en la arquitectura molecular del nanocompuesto.



Fig. 2. Modelo cinético diferencial para una reacción de orden n,



Fig. 3. Modelo cinético que incorpora una forma modificada de la ecuación de Sestak-Berggren en la ecuación analítica general.



5. CONCLUSIONES

En este trabajo se ha aplicado una mejora de la ecuación analítica general para estudiar la degradación térmica del ácido poliláctico (PLA) y de sus nanocompuestos con nanoarcillas modificadas con un catión orgánico (OMMT). Este nuevo método consiste en incluir una forma modificada de la ecuación de Sestak-Berggren, $f(\alpha) =$ $c(1-\alpha)^n \alpha^m$, en la ecuación analítica general (GAE), que es un procedimiento integral para analizar datos termogravimétricos. Las energías de activación determinadas por este novedoso método han sido las siguientes: 161 kJ/mol para el PLA, 140 kJ/mol para el nanocompuesto al 0.5% de OMMT y 157 kJ/mol para el nanocompuesto al 2.5% de OMMT. La comparación de estos valores con los obtenidos por procedimientos diferenciales e isoconversionales convencionales ha permitido concluir que el método isoconversional de Flynn-Wall-Ozawa conduce a resultados estadísticamente similares. Las curvas termogravimétricas han mostrado una mavor estabilidad térmica del nanocompuesto al 0.5% de OMMT, respecto de la matriz polimérica de PLA. Ahora bien, el nanocompuesto al 2.5% de OMMT ha resultado ser menos estable térmicamente que el PLA, debido a la formación de agregados, al ser mayor la proporción de nanopartículas. La estabilidad térmica, determinada a través de la temperatura inicial de descomposición, ha corroborado estos hallazgos.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo se ha realizado dentro del marco del proyecto MAT2013-40730-P, financiado por el Ministerio de Economía y Competitividad del Gobierno de España.

REFERENCIAS

- CARRASCO, F., PÉREZ-MAQUEDA, L.A., SANTANA, O.O. Y MASPOCH, M.Ll. (2014). Enhanced general analytical equation for the kinetics of the thermal degradation of poly(lactic acid)/montmorillonita nanocomposites driven by random scission. *Polym, Degrad. Stab., 101, pp. 52-59.*
- 2. SESTAK, J. Y BERGGREN, G. (1971). Study of the kinetics of the mechanism of solid-state reactions at increased temperature. *Thermochim. Acta., 3, pp. 1-12.*
- 3. CARRASCO, F. (1993). The evaluation of kinetic parameters from thermogravimetric data: Comparison between established methods and the general analytical equation. *Thermochim. Acta.*, 213, pp. 115-134.
- CARRASCO, F., GÁMEZ-PÉREZ, J., SANTANA, O.O. Y MASPOCH, M.Ll (2011). Processing of poly(lactic acid)/organomontmorillonite nanocomposites: Microstructure, thermal stability and kinetics of the thermal decomposition. *Chem. Eng. J.*, 178, pp. 451-460.



Materiales compuestos nanorreforzados base epoxi con propiedades modificadas mediante la adición de grafeno

M. Sacristán¹, P. Martín², S. Ojeda², A. Jiménez-Suárez³, O. Redondo³, A. Ureña³

1. Departamento de i+D+i (R&D), Eficiencia Energética Aplicada, España 2. Grupo Navec, España

3. Área de Ciencia e Ingeniería de Materiales, Universidad Rey Juan Carlos, España marta.sacristan@eeasolar.com

RESUMEN

El empleo de resinas termoestables de curado a baja temperatura es muy interesante en reparaciones, aplicaciones exteriores, etc., no obstante las propiedades de estas resinas pueden mejorarse mediante la adición de nanorrefuerzos. La incorporación de GNPs, si bien puede tener efectos en otras funcionalidades adicionales, se ha demostrado útil en la mejora de algunas propiedades térmicas, eléctricas y mecánicas. El presente estudio introduce estas nanopartículas sin emplear métodos de dispersión complejos con el objeto de comprobar si sería viable para mejorar las propiedades de la resina, de manera que su implantación industrial fuera más sencilla. NO obstante, se ha comprobado que la peor dispersión tiene una gran influencia sobre las propiedades eléctricas y limita parcialmente las mejoras en propiedades mecánicas y termomecánicas, a pesar de haberse obtenidos ligeras mejoras en los módulos. El mantenimiento, en términos generales, de las propiedades mecánicas, da lugar al empleo de estos materiales si se potenciaran otras posibles funcionalidades interesantes para cada aplicación.

PALABRAS CLAVE: GNP, propiedades mecánicas, resina epoxi

1. INTRODUCCIÓN

Las resinas epoxi son un polímero termoestable que se endurece cuando se mezcla con un agente catalizador o "endurecedor". Las resinas epoxi más frecuentes son producto de una reacción entre epiclorohidrina y bisfenol-a. Son resinas termoestables de alto rendimiento que poseen una combinación de propiedades únicas, como son buena adhesión a muchos sustratos, buena resistencia química y al calor, excelentes propiedades eléctricas y mecánicas y buena estabilidad dimensional [1]. Además, casi cualquier propiedad de estas resinas puede ser modificada en función de las necesidades.

La presentación de la resinas epoxi para su comercialización viene en una amplia gama, desde líquidos de baja viscosidad hasta sólidos de alto punto de fusión y polvos.

Dependiendo del peso molecular, las resinas epoxi pueden tener muchas aplicaciones,



desde adhesivos hasta recubrimientos para latas y tambores entre otras:

- Pinturas y acabados
- Adhesivos
- Construcción. Las resinas epóxicas se utilizan en la industria de la construcción para unir bloques y como argamasa en edificios, además unión entre hormigones, morteros, juntas, membranas, anclajes, pinturas y reparación estructural.
- Materiales compuestos
- Sistemas eléctricos y electrónicos
- Consumo y aplicaciones naúticas, y en partes estructurales en aeronaves
- Industria

En el caso que nos ocupa, el sistema epoxi mencionado se utiliza en materiales compuestos para la reparación de tuberías y equipos en la industria ofreciendo soluciones innovadoras en convivencia con las tradicionales. En el Grupo Navec, las reparaciones tanto en tuberías como en equipos por pérdida de espesor exterior o interior, son llevadas a cabo con laminados formados por un refuerzo de fibra de carbono, kevlar, vidrio y/o híbrida, y una matriz epoxídica

Dependiendo de la aplicación, las propiedades de la resina epoxi más interesantes irán variando, de manera que, aparte de mejorar las propiedades mecánicas de manera genérica, aportar nuevas funcionalidades como propiedades eléctricas [2], térmicas [3], barrera en absorción de humedad [4], etc., puede resultar de gran interés. La adición de nanopartículas de grafeno (GNPs) podría ser una solución al tratarse de una partícula eficiente en concentraciones bajas-medias [5] y con un coste menor al del grafeno monocapa. El presente trabajo estudia la posibilidad de añadir las GNPs sobre la mencionada resina epoxi, sin hacer uso de métodos complejos de dispersión, con objeto de evaluar su comportamiento.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1 Materiales y Fabricación

Para llevar a cabo este estudio se utilizó el sistema epoxi NAVEPOX 37-42/NAVEDUR 37-46R suministrado por *Grupo Navec*. El nanorrefuerzo GP500, suministrado en forma de polvo, fue proporcionado por *Graphenetech (Eficiencia Energética Aplicada S.L.)*. El nanorrefuerzo GP500 está constituido por nanopartículas de grafeno (GNPs), formadas por entre 5 y 10 capas de grafeno. La figura 1 permite observar como el polvo consta de apilamientos de estas GNPs, que contienen varias capas de grafeno, con un área lateral mucho mayor que su espesor. Sus principales propiedades pueden observarse en la tabla 1.





Figura 1. Imagen SEM de las GNPs de grafeno.

Parámetros	Especificaciones	
Aspecto	Polvo de color negro	
Densidad relativa	2,23 g/cm ³	
Contenido de carbono	99,5 %	
(pureza)		
Área específica promedio	500 m²/g	
Tamaño promedio de	≈1 µm	
partículas		
Conductividad eléctrica	10 ⁷ S/m (paralela a la superficie)	
	10 ² S/m (perpendicular a la superficie)	
Conductividad térmica	3000 W/m·K (paralela a la superficie)	
	6 W/m·K (perpendicular a la superficie)	

Tabla 1. Principales propiedades de las GNPs de grafeno

El siguiente procedimiento fue empleado para la preparación de las diferentes mezclas. Las cantidades deseadas de grafeno GP500 fueron añadidas a la resina Navepox37/42 para conseguir un 5, 7 y un 10% de GNPs en el sistema final. Una vez añadidos se mezclaron con la ayuda de un mortero, consiguiendo así una distribución uniforme. La utilización de este método pretende estudiar la posibilidad de evitar complejas y costosas técnicas de dispersión comúnmente empleadas, de manera que la introducción de estos materiales sea más fácilmente implementable por la industria.

Una vez realizada las mezclas, estas se almacenaron a temperatura ambiente hasta el momento del curado de los materiales. Para el curado, se desgasificaron los dos componentes por separado y se mezclaron como paso previo al curado. El curado se realizó a temperatura ambiente durante 24 horas, tras lo cual se desmoldaron las piezas. Las muestras fueron fresadas con las dimensiones requeridas para los diferentes ensayos.

Con anterioridad a la realización de los ensayos, las muestras se almacenaron durante un mínimo de 7 días para asegurar que no hubiera diferencias en el grado de curado que dieran lugar a variaciones en las propiedades medidas.



2.2 Caracterización

Los materiales fueron caracterizados, para evaluar el cambio en las propiedades mecánicas, termomecánicas y la posibilidad de incrementar la conductividad eléctrica de los diferentes materiales.

El ensayo de DMTA se llevó a cabo en equipo de *TA Instruments*, modelo Q800, con una velocidad de calentamiento de 2 °C/min de 25 a 100 °C, con una frecuencia de 1 Hz y una amplitud del 1 % de deformación. De este ensayo se obtiene la temperatura de transición vítrea (T_g) y el módulo de almacenamiento tanto en estado vítreo como elastomérico.

Por otro lado se hicieron ensayos de conductividad eléctrica por el método de cuatro puntas, mediante un dispositivo que permite asegurar buen contacto a lo largo de toda la superficie de la probeta ejerciendo cierta presión y una fuente medidora de *Keithley*. Se midieron intensidades al aplicar voltajes entre 0 y 150 V, y se obtuvieron las curvas I-R. A partir de estas curvas, según la ley de Ohm y la geometría de las muestras, se puede obtener la resistividad de los materiales y la conductividad como su inversa.

Las propiedades mecánicas se obtuvieron a partir del ensayo de flexión en 3 puntos, el cual se realizó siguiendo la norma ASTM D790, empleando muestras con dimensiones de 60x12,5x1,8 mm, ajustando la velocidad de ensayo y distancia entre apoyos, según la norma mencionada.

3. RESULTADOS

Los ensayos mecánicos de flexión en 3 puntos muestran dos aspectos fundamentales, un ligero incremento del módulo, mayor para los menores contenidos de grafeno añadido, y un ligero descenso de la resistencia a medida que se incrementa el contenido en grafeno (Fig. 2). Este comportamiento podría explicarse a partir de una mala dispersión de las GNPs en la matriz, aunque con una interacción nanopartícula-resina aceptable. Esta interacción hace que el refuerzo de la matriz se consiga y se traduzca en un incremento del módulo elástico incluso a contenidos del 5% en peso. Sin embargo, esa mala dispersión ocasiona que puedan producirse zonas que, localmente, den lugar al fallo prematuro de la matriz, lo cual explicaría que este efecto se acentuara a mayores contenidos. De la misma manera, el descenso del módulo a mayores contenidos, aun manteniéndose ligeramente por encima del de la matriz, puede ser debido a esta mala dispersión que ocasiona que a mayores concentraciones, sea peor la capacidad de refuerzo.

En la figura 3 se pueden observar los resultados obtenidos para los diferentes materiales en los ensayos de DMTA en cuanto a módulo de almacenamiento. El E' se incrementa con la adición de GNP tanto en estado vítreo como en estado elastomérico. Esto se puede explicar por la adición de una partícula más rígida que la resina epoxi y teniendo en cuenta una buena interacción entre partícula y matriz. Particularmente, el incremento por encima de la temperatura de transición vítrea más alto para contenidos de hasta el 7% en peso de GNPs, puede ser causado por la aglomeración mencionada



anteriormente, lo cual hace que esos aglomerados más numerosos a mayores concentraciones, no sean capaces de interaccionar y bloquear tan eficientemente el movimiento relativo de las cadenas una vez superada la T_g .



Fig. 2. Propiedades mecánicas obtenidas a partir de ensayos de flexión en 3 puntos



Fig. 3. Módulo de almacenamiento obtenido mediante DMTA

Por otro lado, las T_g de todos los materiales permanecen prácticamente constantes (Tabla 1). Este hecho es importante puesto que la adición de grafeno parece no afectar al grado de entrecruzamiento de la red ni al grado de curado de la misma, al menos sustancialmente.

Finalmente, se realizaron medidas de conductividad eléctrica. La conductividad eléctrica de los materiales fabricados no superaba el umbral de percolación, siendo los valores de resistividad demasiado elevados para poder ser medidos mediante el método seleccionado, por lo que se estima que todos los materiales, con independencia del contenido analizado, tienen una conductividad inferior a 10⁻⁶-10⁻⁷ S/m. Este hecho, sólo puede relacionarse con una mala dispersión de las GNPs, que dificulte la formación de



redes de percolación, dado que el resto de propiedades de la resina no sufren la misma tendencia y, por tanto, no es motivo de problemas en las propiedades de la propia nanopartícula.

4. CONCLUSIONES

- Se ha comprobado que la adición de GNPs en concentraciones entorno al 5-7% empleando métodos de dispersión sencillos y disponibles en la industria, puede reforzar resinas termoestables como las epoxi. No obstante, para conseguir multifuncionalidad, aportando también conductividad eléctrica, sería necesario mejorar la dispersión y desagregación de aglomerados de partículas.
- La adición de GNPs en concentraciones de, hasta el 10% en peso, no modifica sensiblemente el ciclo de curado, permitiendo a la empresa fabricante una mayor facilidad a la hora de añadir GNPs dado que no habría necesidad de modificar los procesos de fabricación existentes ni diseñar nuevos ciclos de curado.
- La adición de GNPs da lugar a incrementos en el módulo de almacenamiento tanto en estado vítreo como elastomérico. Dado que contenidos altos disminuyen la mejora, es factible que el estado de la dispersión no sea bueno y el grafeno añadido en mayores cantidades no esté tan uniformemente distribuido y esté más aglomerado, lo cual reduce la interacción con las cadenas poliméricas.
- La resistencia mecánicas se ve sólo ligeramente perjudicada por la adición de las GNPs, a pesar de haberse concluido que hay una mala dispersión. Este aspecto es importante dado que los aglomerados podrían reducir notablemente dicha propiedad, lo cual indica que el grafeno empleado puede ser eficaz e interaccionar correctamente con la matriz con una mejor dispersión.

REFERENCIAS

- 1. MAY, C.A. (1998) Epoxy Resins: Chemistry and Technology, Marcel Dekker. New York
- TENG C-C, MA C-C.M, LU C-H, YANG S-Y, LEE S-H, HSIAO M-C, YEN M-Y, CHIOU K-C, LEE T-M (2011). Thermal conductivity and structure of non-covalent functionalized graphene/epoxy composites. *Carbon.* 49, pp 5107-5116.
- 3. CHANDRASEKARAN S, SEIDEL C, SCHULTE K (2013). Preparation and characterization of graphite nano-platelet nano-composite: Mechanical, electrical and thermal properties. Vol. 49, No. 12, pp 3878-3888.
- PROLONGO S.G, MORICHE R, JIMÉNEZ-SUÁREZ A, SÁNCHEZ M, UREÑA A. (2014). Advantages and disadvantage of the addition of graphene nanoplatelets to epoxy resins. *European Polymer Journal*, 61, pp 206-214.



Influencia de nanoláminas de grafeno en el curado y propiedades mecánicas de nanocompuestos grafeno/epoxi

<u>C. Salom¹</u>, M. G. Prolongo¹, C. Arribas¹, R. M. Masegosa¹, M. Sánchez-Cabezudo¹ S.G. Prolongo²

1. Departamento de. Materiales y Producción Aeroespacial. E.T.S.I. Aeronáutica y del Espacio. Universidad Politécnica de Madrid. España.

2. Departamento de Ciencia de Materiales e Ingeniería. Universidad Rey Juan Carlos. Madrid. España.

mg.prolongo@upm.es

RESUMEN

En el presente trabajo se estudia la influencia de nanoláminas de grafeno en el proceso de curado de una resina epoxi constituida por diglicidiléter del bisfenol A (DGEBA) entrecruzada con 4,4'- diamino difenil metano (DDM). Además se han determinado las propiedades dinámico-mecánicas y las propiedades derivadas de los ensayos de tracción de los nanocompuestos grafeno/epoxi obtenidos.

La presencia de nanoláminas de grafeno (5% en peso) acelera la reacción de reticulación del pre-polímero epoxídico y disminuye la exotermia de reacción, obteniendo termoestables epoxi formados por redes menos perfectas en comparación con el termoestable epoxi puro (DGEBA-DDM), lo que es coherente con las temperaturas de transición vítrea (Tg) de los nanocompuestos que son inferiores a la del termoestable epoxi puro. Este efecto no se detecta para bajos contenidos en grafeno.

El módulo de almacenamiento de los nanocompuestos (5% de grafeno) tanto en la zona vítrea ($T < T_g$) como en la zona elastomérica ($T > T_g$) es superior al del termoestable epoxi puro siendo el efecto más acusado a $T > T_g$. Los ensayos a tracción a 22°C confirman el mayor módulo elástico de los nanocompuestos, sin embargo se observa una disminución de la deformación a rotura y de la resistencia a tracción para nanocompuestos con contenido 5% de grafeno respecto al termoestable epoxi puro.

PALABRAS CLAVE: Grafeno, epoxi, curado, propiedades mecánicas.

1. INTRODUCCIÓN

Los polímeros termoestables epoxídicos presentan características como: alta resistencia química y a los disolventes, resistencia a la fluencia, resistencia térmica, baja contracción en el curado, buenas propiedades mecánicas y excelente adherencia a metales y cerámicos, por ello son ampliamente utilizados en muchas aplicaciones como adhesivos, recubrimientos y matrices de materiales compuestos.



Desde el descubrimiento del grafeno, su uso como nanorrefuerzo de polímeros para formar nanocompuestos ha suscitado gran interés ya que las nanoláminas de grafeno (GNP) dispersas en la matriz polimérica pueden conducir a mejoras significativas de las propiedades e incluso conferir nuevas características. En concreto se podrán conseguir nanocompuestos con alta conductividad térmica y eléctrica, aumentar la resistencia térmica e hidrotérmica del polímero, aumentar el carácter hidrófobo de las superficies de material compuesto, aumentar la absorción de microondas, disminuir la permeación de gases... Por otra parte el uso de nanoláminas de grafeno como refuerzo de polímeros presenta como ventaja su bajo costo con respecto a la utilización de nanotubos de carbono, debido al menor coste de fabricación.

Gran parte de los estudios de nanocompuestos poliméricos de grafeno se centran en los métodos de procesado de estos materiales compuestos a fin de obtener nanoláminas bien dispersas en la matriz polimérica que aseguren las mejores propiedades del material compuesto (1-2).

En relación con las propiedades de los materiales compuestos con matriz de polímero termoestable, como son las matrices epoxídicas, es conocido que el proceso de curado es crítico a la hora de definir las propiedades de los materiales compuestos formados. Por ello es interesante explorar la influencia que los GNP dispersos en la resina pueden causar en el curado de las dispersiones grafeno-epoxi. En este trabajo se estudia el proceso de curado de una resina epoxi reforzada con nanoláminas de grafeno y las propiedades mecánicas de los nanocompuestos obtenidos, con el fin de aclarar el efecto del GNP en estas propiedades.

2. EXPERIMENTAL

2.1 Materiales y métodos de preparación de muestras

El grafeno utilizado fue suministrado por XG Science, con el nombre comercial de M25, tiene pureza mayor de 99,5% en peso y está formado por nanopartículas con un espesor promedio de 6 nm y tamaño medio lateral 25 µm. Estos datos suministrados por el fabricante coinciden con la caracterización realizada en un trabajo anterior [1,2]. El monómero epoxi fue diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA) (Araldite F, Ciba). El agente de curado: 4,4'-diamino difenilmetano (DDM) (Acros Organics). Todas las muestras se han preparado utilizando una relación estequiométrica de DGEBA-DDM.

Para la preparación de las dispersiones de las nanoláminas de grafeno se ha utilizado agitación mecánica seguida de sonicación, ya que en experiencias previas [1] se comprobó que la sonicación producía buena dispersión de las nanopartículas, aunque no se lograba la exfoliación en nanoláminas individuales. Se han preparado dispersiones con dos concentraciones de GNP: 1% y 5% en peso. En primer lugar se llevó a cabo la dispersión GNP-DGEBA manteniéndola a 80°C con agitación de 300 rpm durante 30 min y a continuación se sometió a sonicación 60 min utilizando sonotrodo y sonicador UP400S de Hielscher. Se programaron ciclos de 0.5 s, con potencia de 400 W y amplitud 50%. La temperatura no superó los 80°C. Después se desgasificaron las dispersiones sometiéndolas vacío (40 mbar, 15 min).

Una vez preparadas las dispersiones, se añadió el agente de curado (DDM) a 80-85°C y


se mezcló durante 5 min. Estas muestras fueron estudiadas por calorimetría diferencial de barrido (DSC) con el fin de investigar la reacción de curado. Por otra parte se prepararon muestras para el análisis térmico mecánico dinámico (DMTA) y para los ensayos de tracción, para ello una vez añadido el DDM a las dispersiones se curaron en un horno (2 h a 120°C + 1h a 180°C) en moldes de aluminio de dimensiones adecuadas.

2.2Técnicas experimentales

Calorimetría diferencial de barrido (DSC). Se ha utilizado un calorímetro diferencial de barrido Mettler Toledo 822e. El instrumento se calibró con indio y zinc y las medidas se realizaron bajo atmósfera de nitrógeno. Todas las muestras se escanearon 3 veces en el DSC. La temperatura del pico exotérmico (T_p) y la entalpía de reacción (ΔH) se obtuvieron a partir del termograma del primer barrido (-50 a 320°C). Para cada muestra los primeros barridos en el DSC se realizaron a cinco velocidades de calentamiento de 5 a 30°C / min, con el fin de obtener la energía de activación aparente de la reacción de entrecruzamiento (E_a). Los segundos y terceros barridos se realizaron en el intervalo de temperaturas de 25 a 250°C a 10°C/min, con el objetivo de obtener la T_g del nanocompuesto formado durante el primer barrido. Un procedimiento similar se siguió en el estudio del sistema sin reforzar: DGEBA-DDM.

Se utilizaron muestras de 10 a 20 mg (± 0.001 mg) en cápsulas de aluminio. La T_g se tomó en el punto medio del cambio de la capacidad calorífica.

Análisis térmico dinámico mecánico térmico (DMTA). El estudio por DMTA de los nanocompuestos se realizó en modo de flexión en doble voladizo con un instrumento DMTA V Rheometric Scientific. Las medidas se efectuaron a 1, 2, 5, 10 y 40 Hz, con rampa de temperatura de 30°C a 220°C a 2°C/min. Las dimensiones de las probetas fueron: $35 \times 10 \times 1.8 \text{ mm}^3$. La variación del módulo almacenamiento (*E'*), del módulo de pérdida (*E''*) y de la tangente de pérdida (*tanδ*) con la temperatura se registró para cada frecuencia. Los máximos en las curvas *tanδ*-temperatura se asocian a las relajaciones- α relacionadas con las transiciones vítreas.

Ensayos de tracción. Las propiedades mecánicas de tracción de los nanocompuestos se determinaron con una máquina MTS, QTest modelo 2L, y un extensómetro MTS, modelo número 63411F-54, con célula de carga de 2 kN. Los experimentos se realizaron a temperatura ambiente (22°C). Las probetas ($140 \times 10 \times 1.8 \text{ mm}^3$) se cargaron a velocidad constante de 1 mm/ min hasta la fractura. Las curvas tensión-deformación se registraron para seis o más probetas de cada composición, calculando el valor medio de las propiedades mecánicas: módulo de tracción, resistencia a la tracción, deformación a rotura para cada una de las composiciones estudiadas.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Estudio del curado por DSC

La Figura 1 muestra los termogramas (10°C/min) del curado de la resina pura (DGEBA-DDM) y de la resina reforzada con 5% de GNP. En ella se puede apreciar la exotermia correspondiente al curado de la resina.





Fig. 1. Termogramas de DSC para la resina pura y reforzada con 5% de GNP

La Tabla 1 resume los resultados de DSC obtenidos para el curado durante el primer barrido a 10°C/min de dos dispersiones (1% y 5% GNP) y de la resina pura: T_{pico} , $\Delta H y E_a$. Así mismo la Tabla 1 recoge los valores de T_g obtenidos en el 2° y 3^{er} barrido que corresponde al termoestable formado en el 1^{er} barrido. Como se puede observar el valor de T_{pico} para la resina con 5% GNP es menor que el valor correspondiente a la resina pura, esto significa que la reacción de curado se acelera en presencia de grafeno. Sin embargo este efecto catalítico es imperceptible para muestras con muy bajo contenido de grafeno (1%).

La entalpía de reacción, ΔH , para cada composición fue independiente de la velocidad de calentamiento, por lo que los valores mostrados en la Tabla 1 son los valores medios de las seis velocidades de calentamiento medidas para cada composición. La presencia de grafeno reduce ΔH , esto significa que la matriz epoxi en los nanocompuestos presenta menor grado de reticulación que la resina pura. Este hecho sugiere que las nanoláminas de grafeno impiden la reacción epoxi-amino lo que conduciría a una red menos perfecta que la del termoestable epoxi puro. Esto concuerda con los valores de T_g de las muestras curadas, que son más bajos para los nanocompuestos que para el termoestable epoxi puro (véase Tabla 1).

Muestra	T _{pico} (°C)	<i>-ДН</i> (kJ/g epoxi)	T_g (°C) 2°barrido	T_g (°C) 3 ^{er} barrido	E _a (kJ/mol)
DGEBA-DDM	163	445	155	156	56
DGEBA-DDM 1% GNP	166	422	144	145	55
DGEBA-DDM 5%GNP	154	428	146	147	56

Tabla 1. Resultados de DSC para el curado a 10°C/min.



La Tabla 1 también muestra los valores de la energía de activación aparente, E_a , de la reacción de curado, que se han obtenido a partir de la pendiente de la gráfica de Arrhenius (ln velocidad de barrido vs. T_{pico}^{-1}) para cada muestra, como se puede ver no hay una variación significativa de E_a en presencia del GNP

3.2 Análisis térmico dinámico mecánico de los nanocompuestos

La Tabla 2 muestra los valores del módulo de almacenamiento, E ', relativo al termoestable sin modificar $(E'_{relativo} = E'_{muestra} / E'_{DGEBA-DDM})$ en la región vítrea $(T < T_g)$ y en la región elastomérica $(T > T_g)$ junto con la temperatura del máximo en $tan\delta_{max}$ (relajación- α asociada a la transición vítrea) a 1 Hz. Los nanocompuestos con 5% de GNP presentan mayor módulo en la región vítrea y en la elastomérica con respecto al termoestable puro, siendo el incremento: 30% a 50°C y 70% a 190°C. Los valores altos de los módulos se correlacionan con interacciones fuertes entre el nanorrefuerzo y la matriz epoxi. Por otro lado los valores más bajos en la temperatura correspondiente a $tan\delta_{max}$ de los nanocompuestos en referencia al termoestable epoxi puro indican una densidad de reticulación inferior y una mayor movilidad de las cadenas poliméricas en los nanocompuestos. Sin embargo, para el nanocompuesto que contiene 1% GNP el aumento de E' es imperceptible, las diferencias con los valores correspondientes del termoestable epoxi puro están dentro del error experimental.

La Tabla 2 también muestra la T_g obtenida a partir de DSC para estas muestras. Como es usual la T_g obtenida por DSC es inferior a la temperatura de $tan\delta_{max}$ a 1 Hz. La comparación de la T_g de las muestras curadas en horno (2 h 120°C + 1h 180°C) dada en la Tabla 2 con la T_g de las muestras curadas durante el primer barrido de DSC (Tabla 1), lleva a concluir que el protocolo de curado con dos tramos isotermos produce estructuras de red más perfectas que el curado dinámico en el DSC.

Muestra	<i>E'</i> _{relativo} (50°C, vítreo)	<i>E'</i> _{relativo} (190°C, elastomérico)	tan S _{max} (°C)	<i>T_g</i> (DSC) (°C)
DGEBA-DDM	1.0	1.0	172	162
DGEBA-DDM 1% GNP	1.0	1.0	171	162
DGEBA-DDM 5%GNP	1.3	1.7	168	158

Tabla 2. Resultados de DMTA a 1Hz

3.3 Ensayos mecánicos de tracción de los nanocompuestos

Las propiedades mecánicas: módulo de tracción, resistencia a la tracción (tensión en la rotura) y deformación en la rotura de los nanocompuestos y del termoestable epoxi puro se determinaron a partir de las curvas de tensión-deformación a temperatura ambiente (22°C, estado vítreo). Los resultados que representan los valores promedio 6-7 ensayos, se muestran en la Tabla 3. El efecto más significativo de los GNP es el incremento del módulo de Young de los compuestos: aumentos de 10% para el 1% de GNP y de 28%



para 5% de GNP. Sin embargo, para el nanocompuesto con mayor contenido en GNP (5%) se produce una disminución de la resistencia a la tracción y de la deformación a rotura, que se asocia con la presencia de defectos.

Muestra	Módulo de Young (GPa)	Resistencia a tracción (MPa)	Deformación a rotura (%)
DGEBA-DDM	2.50±0.08	69±2	4.4±0.4
DGEBA-DDM 1% GNP	2.74±0.06	71±2	4.5±0.5
DGEBA-DDM 5%GNP	3.2±0.15	42±5	2.0±0.4

Tabla 3. Resultados	obtenidos de las	curvas tensión-deformación
---------------------	------------------	----------------------------

4. CONCLUSIONES

La presencia de nanoláminas de grafeno (5% en peso) acelera la reacción de reticulación del pre-polímero epoxídico y disminuye la exotermia de reacción, obteniendo termoestables epoxi formados por redes menos perfectas en comparación con el termoestable epoxi puro, lo que es coherente con las temperaturas de transición vítrea (T_g) de los nanocompuestos que son inferiores a la del termoestable epoxi puro. El efecto catalítico no se detecta para bajos contenidos en grafeno (1%).

El módulo de almacenamiento de los nanocompuestos (5% de grafeno) tanto en la zona vítrea ($T < T_g$) como en la zona elastomérica ($T > T_g$) es superior al del termoestable epoxi puro siendo el efecto más acusado a $T > T_g$. Los ensayos a tracción confirman el mayor módulo elástico de los nanocompuestos, sin embargo se observa una disminución de la deformación a rotura y de la resistencia a tracción.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen la financiación del Ministerio de Economía y Competitividad de España (Project MAT2013-46695-C3)

REFERENCIAS

- 1. PROLONGO SG, JIMÉNEZ-SUÁREZ A, MORICHE R, UREÑA A (2014). Graphene nanoplatelets thickness and lateral size influence on the morphology and behavior of epoxy composites. *Eur. Polym J., pp. 292-301.*
- PROLONGO SG, JIMÉNEZ-SUÁREZ A, MORICHE R, UREÑA A (2014). In situ processing of epoxy composites reinforced with graphene nanoplatelets. *Composites Science and Technology*, 185-191.



Nanocompuestos de grafeno amino-funcionalizado/epoxi: curado y propiedades dinámico mecánicas

M.G. Prolongo¹, C. Salom¹, R.M. Masegosa¹, M. Fontenla², S.G. Prolongo², R.Moriche², A.Ureña²

 Departamento de. Materiales y Producción Aeroespacial. E.T.S.I. Aeronáutica y del Espacio.Universidad Politécnica de Madrid. España.
 Departamento de Ciencia de Materiales e Ingeniería. Universidad Rey Juan Carlos. Madrid. España.

mg.prolongo@upm.es

RESUMEN

En el presente trabajo se estudia la influencia de las nanoláminas de grafeno amino funcionalizadas (GNP-NH₂) en el proceso de curado de una resina epoxi de interés aeronáutico. Asimismo, se estudian las propiedades dinámico-mecánicas de los nanocompuestos GNP-NH₂/epoxi. El comportamiento de estos nanocompuestos se compara con el de nanocompuestos reforzados con grafeno sin modificar (GNP/epoxi). Se ha podido concluir que la estructura del termoestable formado es sensible al método de curado. Que la presencia de GNP-NH₂ acelera la reacción de curado. Los nanocompuestos GNP-NH₂/epoxi presentan aumentos de módulo elástico muy superiores a los nanocompuestos GNP/epoxi. Se han obtenido curvas maestras módulo elástico-frecuencia mostrando los nanocompuestos un comportamiento complejo.

PALABRAS CLAVE: Grafeno amino funcionalizado, epoxi, curado, propiedades dinámico mecánicas.

1. INTRODUCCIÓN

Los nanocompuestos grafeno/epoxi formados por nanoláminas de grafeno (GNP) dispersas en la matriz termoestable suelen presentar mejoras significativas de las propiedades en relación al termoestable epoxi. En concreto: alta resistencia térmica, alta conductividad térmica y eléctrica, buenas propiedades mecánicas, aumentan el carácter hidrófobo de las superficies de material, aumentan la absorción de microondas, disminuyen la permeación de gases... Hay muchos estudios centrados en mejorar la dispersión de los nanorrefuerzos (GNP y nanotubos de carbono, nanoarcillas...) en matrices epoxídicas para conseguir la mejora de propiedades esperada. Uno de los inconvenientes para formar buenas dispersiones es la poca compatibilidad (humectación) de los nanorrefuerzos con la resina epoxídica. Existen posibilidades de modificar las superficies de los nanorrefuerzos para mejorar la interfase nanorrefuerzo-matriz, uno de los métodos es el anclaje de grupos funcionales reactivos con la matriz. En este trabajo se han preparado nanocompuestos formados por una resina epoxi de



interés aeronáutico Araldite LY556 reticulada con una amina aromática Araldite XB3473. utilizando como nanorrefuerzo nanoláminas de grafeno amino funcionalizadas, GNP-NH₂, con el objetivo de obtener buenas dispersiones con una interfase estable, es decir, que queden enlazadas las nanopartículas a la matriz por enlaces químicos formados entre los grupos oxirano de la epoxi y los grupos amino del nanorrefuerzo. En un trabajo simultáneo [1] con este mismo sistema hemos concluido que la utilización de GNP-NH₂ en nanocompuestos epoxídicos, mejora mucho las propiedades térmicas, aumenta mucho el módulo de Young manteniendo la resistencia a tracción y deformación a rotura y mejora significativamente la resistencia a la abrasión, en comparación con los nanocompuestos con grafeno no modificado.

El objetivo del presente trabajo es estudiar la influencia que los GNP-NH₂ dispersos en la resina pueden causar en el curado de las dispersiones GNP-NH₂/epoxi, para ello se estudia el proceso de curado de diversas dispersiones de diferente concentración mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) y las propiedades dinámico mecánicas de los nanocompuestos GNP-NH₂/epoxi, con el fin de aclarar el efecto del GNP-NH₂ en el curado, y en la estructura y comportamiento dinámico mecánico del material.

2. EXPERIMENTAL

2.1 Materiales y métodos de preparación de muestras

La resina epoxi utilizada fue Araldite LY556 cuya base es diglicidiléter del bisfenol A, el agente de curado utilizado fue una amina aromática Araldite XB3473, ambos suministrados por Huntsman. La s mezclas epoxi-amina se realizaron en la proporción estequiométrica indicada por el suministrador: 100 g de LY556 por 23 g de XB3473. El grafeno GNP-NH₂ utilizado, está formado por nanoláminas de grafeno amino funcionalizadas y fue suministrado por Cheap Tubes Inc (Grade 4 Graphene Nanoplatelets-NH₂).

Para la preparación de las dispersiones de las nanoláminas de grafeno se ha utilizado agitación mecánica seguida de calandra, ya que en experiencias previas [2] se comprobó que este método producía buena dispersiones de las nanopartículas, logrando la exfoliación en nanoláminas individuales. Se han preparado dispersiones conteniendo: 5, 8, 10 y 12 % en peso de GNP-NH₂. Finalizado el proceso de dispersión, las dispersiones se desgasificaron a vacío a 80°C durante 15 min para eliminar el aire disuelto. Una vez preparadas las dispersiones, se añadió el agente de curado, XB3473, a 80-85°C y se mezcló durante 5 min. Estas muestras fueron estudiadas por calorimetría diferencial de barrido (DSC) con el fin de investigar la reacción de curado. Por otra parte, con estas dispersiones se prepararon probetas para análisis térmico mecánico dinámico (DMTA), para ello después de haber añadido el agente de curado, con estas dispersiones se llenaron moldes de aluminio de dimensiones adecuadas recubiertos con agente desmoldeante, y se introdujeron en un horno donde se curaron las dispersiones bajo presión atmosférica siguiendo el protocolo: 140°C durante 8 h [1].

2.2 Técnicas experimentales

Calorimetría diferencial de barrido (DSC). Se ha utilizado un calorímetro diferencial de barrido Mettler Toledo 822e. El instrumento se calibró con indio y zinc y las medidas se



realizaron bajo atmósfera de nitrógeno. Todas las muestras se escanearon 3 veces en el DSC. La temperatura del pico exotérmico (T_{pico}) y la entalpía de reacción (ΔH) se obtuvieron a partir del termograma del primer barrido (-50 a 350°C). Para cada muestra los primeros barridos en el DSC se realizaron a cinco velocidades de calentamiento de 2 a 30°C / min, con el fin de obtener la energía de activación aparente de la reacción de entrecruzamiento (E_a). Los segundos y terceros barridos se realizaron en el intervalo de temperaturas de 25 a 250°C a 10°C/min, con el objetivo de obtener la T_g del nanocompuesto formado durante el primer barrido. Un procedimiento similar se siguió en el estudio del sistema LY556-XB3473 sin reforzar. Se utilizaron muestras de 10 a 20 mg (± 0.001 mg) en cápsulas de aluminio. La T_g se tomó en el punto medio del cambio de la capacidad calorífica.

Análisis térmico dinámico mecánico térmico (DMTA). El estudio por DMTA de los nanocompuestos se realizó en modo de flexión en doble voladizo con un instrumento DMTA V Rheometric Scientific. Las medidas se efectuaron a 1, 2, 5, 10 and 50 Hz, con rampa de temperatura de 30°C a 220°C a 2°C/min. Las dimensiones de las probetas fueron: $35 \times 10 \times 1.8 \text{ mm}^3$. La variación del módulo almacenamiento (*E'*), del módulo de pérdida (*E''*) y de la tangente de pérdida (*tanδ*) con la temperatura se registró para cada frecuencia. Los máximos en las curvas *tanδ*-temperatura se asocian a las relajaciones- α relacionadas con las transiciones vítreas. Además se realizaron medidas multifrecuencia de 1 a 100Hz en un intervalo de temperaturas entorno al máximo de la relajación- α de cada muestra, con el fin de obtener las curvas maestras para cada composición.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Estudio del curado por DSC

Los termogramas correspondientes a los curados de las dispersiones (primer barrido de las muestras en el DSC), presentan un pico exotérmico correspondiente a la reacción de reticulación. Para cada muestra se ha obtenido la temperatura del pico exotémico, T_{pico} , y la entalpía de reacción ΔH (área del pico exotérmico). Los segundos y terceros barridos no mostraban ninguna exotermia, presentando sólo una T_g que corresponde al termoestable formado durante el primer barrido.

La Figura 1 muestra los valores de T_{pico} obtenidos para el curado de las dispersiones con 10% y 12 % de GNP-NH₂ y de la resina epoxi en función de la velocidad de barrido. Se puede observar que, como era esperado, a medida que aumenta la velocidad de barrido la posición del pico exotérmico se desplaza a temperaturas más altas. Con estos datos se ha calculado energía de activación aparente a partir de la pendiente de la gráfica de Arrhenius (In velocidad de barrido vs. T_{pico}^{-1}) para cada muestra, los resultado indican que E_a varía poco con la adición de GNP-NH₂, y solo a concentraciones altas (12% GNP-NH₂) se observa una pequeña disminución. Además en Figura 1 muestra que T_{pico} de las dispersiones son menores que T_{pico} para la dispersión con 12% GNP-NH₂ menor que T_{pico} para la dispersión con 10% GNP-NH₂. Esto significa que la reacción de curado se acelera en presencia de la nanoláminas de GNP-NH₂. En las dispersiones hay presentes además de los grupos amino del entrecruzante están los del nanorrefuerzo, es decir hay un exceso de grupos amino respecto a la composición estequiométrica. Los grupos amino primarios reaccionan



mucho más rápido que los secundarios, por lo que en presencia de $GNP-NH_2$ se producirán más reacciones epoxi-amino primario y menos epoxi-amino secundarios que en la reacción de la resina epoxi.



Fig. 1. Temperatura del pico exotérmico frente a la velocidad de barrido

La Figura 2 muestra los valores de T_g obtenidos para los nanocompuestos con 10% y 12 % de GNP-NH₂ y para el termoestable obtenidos en el curado durante el primer barrido en el DSC, en función de la velocidad de barrido. Se puede observar que los nanocompuestos presentan menor T_g que el termoestable epoxi. Es decir, se han formado redes más imperfectas en presencia de GNP-NH₂, lo que queda justificado por el desequilibrio estequiométrico provocado por la presencia de GNP-NH₂. Por otro lado se observa que cuanto mayor es la velocidad a la que se han obtenido las muestras mayor es su T_g , este resultado está relacionado con el intervalo de temperaturas en que ocurre el curado, que depende de la velocidad de calentamiento, a mayor velocidad de calentamiento el curado se desplaza a temperaturas más altas y por lo tanto mayor es la T_g del termoestable formado.

3.2 Análisis térmico dinámico mecánico de los nanocompuestos

Se ha realizado el estudio por DMTA para los nanocompuestos con contenidos de 5%, 8%, 10% y 12 % de GNP-NH₂ y para la resina epoxi, fabricados en horno (140°C, 8 horas). La Tabla 1 muestra los valores del módulo de almacenamiento, E', relativo al termoestable sin modificar ($E'_{relativo} = E'_{muestra} / E'_{epoxi}$ en la región vítrea ($T < T_g$) y en la región elastomérica ($T > T_g$) junto con la temperatura del máximo en $tan \delta_{max}$ (relajación- α asociada a la transición vítrea) a 1 Hz. La Tabla 2 también muestra la T_g obtenida a partir de DSC para estas muestras. Como es usual la T_g obtenida por DSC es inferior a la temperatura de $tan \delta_{max}$ a 1 Hz.



Fig. 2. T_g de los termoestables formados en el DSC frente a la velocidad de barrido

Los nanocompuestos con GNP-NH₂ presentan mayor módulo en la región vítrea y en la elastomérica con respecto al termoestable puro. Los valores altos de los módulos se correlacionan con interacciones fuertes entre el nanorrefuerzo y matriz epoxi. Comparados con los obtenidos en el sistema GNP/epoxi [4] la presencia de grafeno funcionalizado es mucho más efectiva en el aumento de módulo en la zona elástomérica. Los nanocompuestos presentan valores más altos de la temperatura correspondiente a $tan \delta_{max}$ y de T_g calorimétrica en relación al termoestable epoxi. Este comportamiento contrasta con el presentado por los nanocompuestos GNP/epoxi, ya que estos últimos presentaban ligera disminución de T_g en relación al termoestable epoxi [4]. Estos resultados muestran el efecto positivo de tener una interfase nanopartícula-matriz químicamente anclada. Cabe destacar que los nanocompuestos obtenidos por curado isotermo presentan mayores valores de T_g que los curados en barrido de curado.Finalmente se han obtenido curvas maestras módulo elástico-frecuencia mostrando los nanocompuestos un comportamiento complejo.

Termoestable	<i>E'</i> _{relativo} (30°C, vítreo)	<i>E'</i> _{relativo} (210°C, elastomérico)	tan S _{max} (°C)	<i>T_g</i> (DSC) (°C)
Epoxi	1.0	1.0	161	155
+ 5% GNP-NH ₂	1.2	3.3	172	-
+ 8% GNP-NH ₂	1.4	3.8	173	-
+ 10% GNP-NH ₂	1.4	3.8	169	165
+ 12% GNP-NH ₂	1.6	4.5	170	167

Tabla 1. Resultados de DMTA a 1Hz



3. CONCLUSIONES

La presencia de GNP-NH₂ acelera la reacción de curado. En esta resina epoxi y sus nanocompuestos con GNP-NH₂ la entalpía de reacción aumenta con la velocidad de barrido cuando se cura en el DSC. Las dispersiones GNP-NH₂/epoxi son menos exotérmicas que la resina epoxi. Los nanocompuestos obtenidos por curado isotermo presentan mayores valores de T_g que los curados en barrido de temperatura en el DSC, siendo la estructura del termoestable formado sensible al método de curado.

Para nanocompuestos obtenidos en curados isotermos a temperatura alta las $T_g s$ de los nanocompuestos GNP-NH₂/epoxi es superior a la del termoestable epoxi, en contraste con el sistema GNP/epoxi que presenta ligera disminución de T_g en relación al termoestable epoxi.

Los nanocompuestos GNP-NH₂/epoxi presentan aumentos de módulo elástico muy superiores a los nanocompuestos GNP/epoxi en concreto en la zona elastomérica. Se han obtenido curvas maestras módulo elástico-frecuencia mostrando los nanocompuestos un comportamiento complejo.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen la financiación del Ministerio de Economía y Competitividad de España (Project MAT2013-46695-C3)

REFERENCIAS

- GUDE M., FLOREZ S., GAZTELUMENDI I., PROLONGO M.G., SALOM C., MASEGOSA R.M., GÜEMES A., SÁNCHEZ-CABEZUDO M., PROLONGO S.G., MORICHE M., UREÑA A (2015) Efecto combinado de grafeno y nanotubos de carbono en las propiedades de las resinas dopadas. XI Congreso Nacional de Materiales Compuestos. MATCOMP15. Madrid. O 177.
- PROLONGO S.G., JIMÉNEZ-SUÁREZ A., MORICHE R., UREÑA A (2014). In situ processing of epoxy composites reinforced with graphene nanoplatelets. *Composites Science and Technology*, 86, pp. 185-191.
- 3. ROMÁN F., CALVENTUS Y., COLOMER P., HUTCHINSON J.M (2012) Identification of nanostructural development in epoxy polymer layered silicate nanocomposites from the interpretation of differential scanning calorimetry and dielectric spectroscopy. *Thermochimica Acta, 541, pp. 76-85*
- SALOM C., PROLONGO M.G., ARRIBAS C., MASEGOSA R.M., SÁNCHEZ-CABEZUDO M., PROLONGO S.G. (2015) Influencia de Nanoláminas de Grafeno en el Curado y Propiedades Mecánicas de Nanocompuestos Grafeno/Epoxi. XI Congreso Nacional de Materiales Compuestos. MATCOMP15. Madrid. P028.



Envejecimiento hidrotérmico en nanocompuestos epoxi/organoarcilla

A. Gómez, M.A. García del Cid, M.G. Prolongo, C. Salom, R.M. Masegosa Depto. de Materiales y Producción Aeroespacial, E.T.S.I. Aeronáutica y del Espacio, Universidad Politécnica de Madrid, España.

RESUMEN

Los nanocompuestos de matriz polimérica con organoarcillas como refuerzo han sido ampliamente estudiados como una vía en la mejora de las propiedades mecánicas, térmicas, de barrera frente a gases y disolventes e inflamabilidad. La mejora de propiedades con la adición de una pequeña cantidad de refuerzo supone una ventaja añadida. En este trabajo se han preparado nanocompuestos basados en una matriz epoxi reforzada con dos organoarcillas, Cloisita 30B y Nanomer I.30E. Con el fin de mejorar la interfase matriz-refuerzo, también se han preparado nanocompuestos en los que las organoarcillas han sido previamente funcionalizadas mediante la adición de un agente silano que contiene grupos reactivos con la matriz. Se ha realizado el estudio de la absorción de agua de estos nanocompuestos a temperatura constante hasta alcanzar el equilibrio de hinchamiento, determinando gravimétricamente la cantidad de agua absorbida en función del tiempo. Los valores de los coeficientes de difusión, D, se han obtenido aplicando los modelos de difusión de Fick y Langmuir, siendo este último el que mejor reproduce el comportamiento experimental. Los nanocompuestos han sido caracterizados mediante difracción de rayos X y calorimetría diferencial de barrido. Como resultado y de acuerdo con la bibliografía, se ha observado que la presencia de las organoarcillas disminuye el valor de D debido al camino tortuoso que ha de seguir el agua a través del nanocompuesto. Sin embargo, la presencia de grupos silano tiene efectos contrapuestos sobre el coeficiente de difusión dependiendo del nanocompuesto epoxi/organoarcilla considerado. La caracterización térmica de los nanocompuestos aporta información sobre la estructura heterogénea de las muestras envejecidas hidrotérmicamente.

PALABRAS CLAVE: Nacocompuesto, organoarcilla, coeficiente de difusión, Tg.

1. INTRODUCCIÓN

Los termoestables epoxídicos están presentes en numerosas aplicaciones, adquiriendo un papel muy importante en la fabricación de materiales compuestos y adhesivos estructurales [1]. Su estructura formada por una red tridimensional proporciona a los termoestables epoxídicos buenas propiedades mecánicas, baja contracción en el curado y resistencia a elevadas temperaturas hasta la temperatura de transición vítrea (T_g). También poseen buena resistencia a cizalla, gran capacidad de relleno de holguras y buena resistencia al ataque químico. Las resinas epoxi pueden ser reticuladas en un



amplio rango de temperaturas y con diferente grado de reticulación. Los agentes de curado utilizados son por lo general aminas alifáticas para el curado a temperatura ambiente, y aminas aromáticas para alta temperatura. Sin embargo presentan dos problemas, poseen un comportamiento frágil, lo que les hace poco resistentes a la propagación de grietas, teniendo que ser modificados para aumentar su tenacidad, y presentan una gran capacidad para absorber agua con el consiguiente deterioro de sus propiedades mecánicas. Ambos problemas han de ser tenidos en cuenta a la hora de utilizar este tipo de polímeros como materiales de altas prestaciones.

Los nanocompuestos epoxi/arcilla se obtienen por la dispersión homogénea de láminas de arcilla en el polímero. Se espera que las propiedades mecánicas, térmicas y de barrera mejoren significativamente con respecto a las del polímero puro y a las de los compuestos convencionales con similar contenido de refuerzo, aunque no siempre se alcanzan estas expectativas. La montmorillonita, orgánicamente modificada mediante la inclusión de cationes alquilamonio en sus espacios interlaminares, es el silicato laminar más utilizado en la fabricación de nanocompuestos de matriz polimérica. Dicha modificación facilita la interacción con el monómero epoxi que se intercala con mayor facilidad en las galerías situadas entre las láminas de arcilla, provocando un aumento del espaciado interlaminar o incluso la exfoliación de las láminas de silicato. El grado de efectividad del nanorrefuerzo depende además de la interacción entre la matriz orgánica y el nanorrefuerzo inorgánico. Investigaciones recientes [2] demuestran que la adición de un agente silanizante, capaz de reaccionar con los grupos hidroxilos de la arcilla, y a su vez, con sustituyentes laterales reactivos con la matriz epoxídica, puede resultar eficaz para mejorar la interfase matriz-refuerzo.

En este trabajo se estudia el proceso de envejecimiento hidrotérmico de nanocompuestos de matriz epoxídica reforzados con C30B e I.30E. Se han preparado, además, muestras en las que el refuerzo ha sido tratado con un agente silano capaz de reaccionar con la matriz epoxídica. La estructura de los nanocompuestos se ha determinado mediante difracción de rayos X (DRX) y los valores de los coeficientes de difusión (D) se han obtenido aplicando los modelos de Fick y Langmuir. Asimismo la caracterización térmica ha sido realizada mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC). Los resultados obtenidos serán analizados en función del tipo de nanorrefuerzo utilizado y del contenido de agente silano presente.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1 Materiales

Se ha utilizado diglicidiléter de bisfenol A (DGEBA) bajo el nombre comercial de Araldit F como prepolímero epoxi y 4,4'-diaminodifenilmetano (DDM) como agente de curado. Las organoarcillas C30B e I.30E, empleadas como refuerzo, han sido suministradas por Southerm Clay y Nanocor, respectivamente. Como agente silano modificador se ha empleado el [2-(3,4-epoxi ciclohexil) etil] trimetoxisilano suministrado por Sigma-Aldrich Chemical Co. (España).

2.2 Preparación de nanocompuestos

Se prepararon nanocompuestos epoxi /C30B y epoxi/I.30E con una concentración de un 6% en peso de refuerzo respecto al total de muestra preparada. En ambos casos las



mezclas DGEBA/arcilla se agitaron a 300 r.p.m. y 120°C durante 2 horas. Una vez eliminadas las burbujas por agitación a 90°C durante 1h, se adicionó el agente de curado (DDM) en una cantidad estequiométrica respecto a los grupos epoxi, y se procedió al curado en estufa de acuerdo con el protocolo: 2 horas a 120°C y 1 hora a 180°C. Las muestras de epoxi no modificadas con organoarcillas se prepararon siguiendo el mismo protocolo descrito.

Los nanocompuestos silanizados epoxi/arcilla/2SIL y epoxi/arcilla/8SIL se prepararon añadiendo un 2% y un 8% en peso de silano respecto a la masa de arcilla, respectivamente. La reacción entre los grupos reactivos del silano y los grupos OH presentes en las láminas de arcilla se realizó a T=60°C durante 24h mediante la agitación de la mezcla formada por la arcilla, previamente hinchada en acetona, y la cantidad adecuada de silano en cada caso. La dispersión obtenida se agregó al prepolímero DGEBA, procediéndose a la evaporación completa de la acetona. A partir de aquí la adición del entrecruzante y el curado de las muestras se realizaron siguiendo el mismo protocolo descrito anteriormente.

2.3 Absorción de agua

El envejecimiento hidrotérmico de las probetas se realizó por inmersión en agua destilada a T=30°C hasta alcanzar el equilibrio de hinchamiento. Para cada sistema se testearon dos probetas, P1 y P2. El cambio de masa se determinó gravimétricamente en función del tiempo hasta pesada constante. La precisión en la pesada fue de ±0,5 mg. El porcentaje de agua absorbida, $M_t(\%)$, respecto a la masa en seco de la probeta, M_0 , se determinó mediante la expresión: $M_t(\%)=\Delta M/M_o \times 100$, donde $\Delta M=M_t-M_0$, siendo M_t la masa de la probeta en cada instante.

2.4 Caracterización de nanocompuestos

La caracterización estructural de los nanocompuestos se realizó mediante DRX. En cada caso se obtuvo el valor de la distancia interlaminar, d_{001} , para cada sistema preparado. Los espectros de difracción se obtuvieron en modo de reflexión usando un difractómetro Panalytical X'Pert PRO Alpha1 provisto de un detector ultrarrápido X'Celerator, con monocromador Ge111, utilizando radiación del Cu K α 1, λ = 0.15406 nm, operando a 45 kV y 40mA.

La caracterización térmica se llevó a cabo por DSC en un equipo Mettler-Toledo modelo 822e. El instrumento se calibró con Indio y las medidas se realizaron a 10°C·min⁻¹ bajo atmósfera de nitrógeno. Se ha utilizado una microbalanza Sartorius M4 para pesar las muestras de 10-20 mg (\pm 0,01 mg). La temperatura de transición vítrea (T_g) se tomó en el punto medio del cambio de la capacidad calorífica.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Estructura de los nanocompuestos

Todos los nanocompuestos preparados han sido caracterizados por DRX con el fin de conocer la apertura interlaminar alcanzada por el nanorrefuerzo, d_{001} . El grado de dispersión del nanorrefuerzo en la matriz guarda relación con el valor de d_{001} , ya que valores de $d_{001} \sim 2-3$ nm corresponden a nanocompuestos con morfologías intercaladas y valores de d_{001} mayores a 5 nm se corresponden con morfologías exfoliadas [1]. Los



difractogramas obtenidos muestran que en todos los nanocompuestos reforzados con C30B las láminas de silicatos se encuentran preferentemente intercaladas con un valor de $d_{001} \sim 3.5$ nm. Esta situación se mantiene inalterada en presencia de silano independientemente de la cantidad de éste añadida. Para el sistema epoxi/I.30E no se aprecia pico de difracción en el difractograma, por tanto su espaciado interlaminar es superior a 5 nm, lo que permite concluir que dicho nanocompuesto muestra una estructura preferentemente exfoliada. Sin embargo, al añadir el agente silano la distancia interlaminar disminuye hasta 3.6-3.8 nm, perdiendo el alto grado de dispersión antes alcanzado. Este hecho ha sido observado con anterioridad en sistemas similares [2] y ha sido atribuido a la presencia de anclajes químicos provocados por la reacción de un mismo silano con diferentes láminas de arcilla, lo que hace que permanezcan unidas impidiendo su dispersión.

3.2 Envejecimiento hidrotérmico

A modo de ejemplo la Figura 1 muestra la variación del grado de hinchamiento frente a $t^{1/2}/h$, donde *t* representa el tiempo que la probeta ha permanecido sumergida y *h* es el espesor de cada probeta. El resto de sistemas muestra un comportamiento similar.



Fig. 1. Grado de hinchamiento de la muestra epoxi/C30B (P1) frente t^{1/2}/h y predicción teórica correspondiente a los modelos de Fick y Langmuir

La curva de hinchamiento de la Figura 1, al igual que la correspondiente al resto de los sistemas, muestra dos zonas claramente diferenciadas. En primer lugar se observa un comportamiento lineal, correspondiente aproximadamente con las dos primeras semanas del experimento, seguido de una curvatura que concluye en un comportamiento asintótico hasta la finalización del experimento. El valor de M_t correspondiente a dicha asíntota es el máximo grado de hinchamiento de cada probeta, M_{∞} .

Los datos experimentales de hinchamiento se han ajustado a dos modelos frecuentemente utilizados para explicar la difusión de agua a través de polímeros, el modelo de Fick [3], que representa la absorción de agua utilizando el coeficiente de difusión, D_F y M_{∞} como parámetros ajustables, y el modelo más elaborado de Langmuir [3] que recurre a cuatro parámetros ajustables para la modelización, D_L , M_{∞} , y además y y α que representan la probabilidad de que una molécula de agua pase de estar libre a quedar atrapada por el polímero, y la probabilidad de que una molécula atrapada por el polímero pase a estar libre, respectivamente. La Tabla 1 aporta los resultados de D obtenidos a partir de los dos modelos. Se puede observar que para ambos modelos, el



valor de D disminuye en las muestras que contienen organoarcillas, C30B o I.30E, respecto a la muestra de epoxi pura.

Nanocompuesto	$D_F ({\rm mm^2/s}) \cdot 10^{-7}$	$D_L ({\rm mm^2/s}) \cdot 10^{-7}$
Epoxi	1.44	2.10
Epoxi/C30B	1.23	1.88
Epoxi/C30B/2SIL	1.18	1.82
Epoxi/C30B/8SIL	1.12	1.78
Epoxi/I.30E	1.34	1.82
Epoxi/I.30E/2SIL	1.33	2.00
Epoxi/I.30E/8SIL	1.30	2.07

Tabla1. Coeficientes de difusión D_F y D_L obtenidos del ajuste de los datos
experimentales de hinchamiento a los modelos de Fick y Langmuir

La disminución de *D* representa una difusión del agua a través del material nanorreforzado más impedida, debido a la presencia de láminas de nanosilicato impermeables al agua que actúan como impedimento a su difusión. Además, el modelo de Langmuir, que reproduce mejor el comportamiento experimental, permite observar que el valor de D_L es más bajo en el nanocompuesto epoxi/I.30E, como cabría esperar en un nanocompuesto de estructura preferentemente exfoliada. La presencia de agente silano actúa de manera distinta en los dos tipos de nanocompuestos. Cuando el nanorrefuerzo es C30B la presencia de silano rebaja el valor de *D*, probablemente debido a que los grupos silano anclados a las láminas de silicato actúan como obstáculos extras dificultando la difusión del agua. Por el contrario, en el caso del nanorrefuerzo I.30E la presencia de silano aumenta el valor de D_L o deja inalterado el valor de D_F respecto al sistema epoxi/I.30E. La justificación de este hecho guarda relación con el cambio de estructura exfoliada a intercalada que experimenta el nanocompuesto en presencia de silano.

3.3 Caracterización térmica de los nanocompuestos

Todos los sistemas objeto de estudio han sido caracterizados por DSC para obtener los valores de T_g . La Tabla 2 detalla estos valores determinados a partir del segundo barrido por DSC para las probetas no envejecidas hidrotérmicamente, y a partir del primer y segundo barrido para las probetas sometidas a envejecimiento hidrotérmico.

	Muestras no envejecidas,	Mue	Muestras envejecidas,		
Nanocompuesto	T_g (°C)	T_g (°C)			
	2º Barrido	2º Barrido 1º Barr		2º Barrido	
Epoxi	159	70	134	163	
Epoxi/C30B	154	68	130	156	
Epoxi/C30B/2SIL	151	68	125	150	
Epoxi/C30B/8SIL	151	69	125	152	
Epoxi/I.30E	154	69	128	153	
Epoxi/I.30E/2SIL	147	67	121	146	
Epoxi/I.30E/8SIL	153	69	124	152	

Tabla 2. Temperaturas de transición vítrea, T_g , obtenidas para los nanocompuestos



En los termogramas de las probetas no envejecidas se ha observado un único valor de $T_{\rm g}$, el cual disminuye en presencia de organoarcilla y de agente silano respecto al obtenido para la epoxi pura. Esta disminución puede atribuirse al efecto plastificante ejercido por los cationes alquil-amonio que actúan como modificadores de las arcillas y a un desequilibrio estequiométrico provocado por el diferente grado de intercalación del DGEBA en las galerías del silicato. En cuanto a las probetas envejecidas hidrotérmicamente, el primer barrido muestra la aparición de dos T_{os} , una en el intervalo T~ 65-70°C y otra en el intervalo T~120-135°C dependiendo del sistema observado. La aparición de diferentes $T_{e^{S}}$ demuestra que las probetas sometidas a envejecimiento hidrotérmico presentan una estructura heterogénea en la que es posible identificar regiones con distinto contenido de agua. Así la T_{σ} observada a menor temperatura se corresponde probablemente con la región periférica de las muestras que ha estado directamente en contacto con el agua. En regiones más internas, el contenido de agua es menor y consecuentemente el efecto plastificante disminuye, dando lugar a la segunda T_g correspondiente al intervalo T~120-135°C. A partir de 135°C los termogramas de los sistemas envejecidos hidrotérmicamente presentan un significativo abombamiento que está relacionado con el proceso endotérmico de evaporación del agua a lo largo del barrido en temperatura realizado. No obstante el trazado del abombamiento no es uniforme, habiéndose observado en el intervalo de temperaturas 140° C – 150°C, cambios que podrían relacionarse con la existencia de una tercera T_{e} asociada a la existencia de entornos secos en las probetas a los que no ha llegado a acceder el agua. Al realizar el segundo barrido, como cabría esperar, solo se observa una T_{σ} que coincide significativamente con los valores de T_{σ} obtenidos a partir de los termogramas correspondientes a los sistemas no sometidos a envejecimiento hidrotérmico.

3. CONCLUSIONES

El estudio de envejecimiento hidrotérmico de nanocompuestos de matriz epoxi ha demostrado que la difusión del agua depende significativamente de la estructura del nanocompuesto. Los nanocompuestos de estructura exfoliada epoxi/I.30E muestran mayor resistencia al agua que los de estructura intercalada epoxi/C30B. Esta conclusión queda reafirmada al analizar los resultados obtenidos para los dos tipos de nanocompuestos modificados con agente silano. La caracterización térmica de los envejecidos nanocompuestos hidrotérmicamente muestra la presencia de heterogeneidades estructurales asociadas con entornos con distinto contenido de agua absorbida. Esta situación es independiente del tipo de nanorrefuerzo utilizado y de la estructura del nanocompuesto.

REFERENCIAS

- 1. RAY, S.S. Y OKAMOTO, M. (2003) Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing *en Progress in Polymer Science*, 28, pp. 1539-1641.
- 2. DI GIANNI, A. (2008) Preparation of polymer/clay mineral nanocomposites via dispersion of silylated montmorillonite in a UV curable epoxy matrix *en Applied Clay Science*, *42*, *pp*. *116-124*.
- 3. LIU, W. (2008) Water uptake of epoxy-clay nanocomposites: Experiments and model validation *en Composites Science and Technology*, 68, pp. 2066-2072.



Grafeno superficial en aleaciones de magnesio

S. García-Rodríguez, A. Jiménez-Suárez, M. Campo, B. Torres, J. Rams, A. Ureña

Departamento de Matemática Aplicada, Ciencia e Ingeniería de Materiales y Tecnología Electrónica, Universidad Rey Juan Carlos, España. <u>sonia.garcia@urjc.es</u>

RESUMEN

El empleo de aleaciones de magnesio recibe un gran interés por parte de la industria debido a la baja densidad del mismo, lo cual se traduce en unas propiedades específicas buenas. No obstante, su empleo se ve muy limitado en determinadas ocasiones por limitaciones en sus propiedades mecánicas absolutas, baja dureza y, particularmente, su elevada tendencia a la corrosión.

La deposición de grafeno en la superficie de los materiales presenta múltiples ventajas, entre ellas está que pueden reducir su tendencia a la corrosión. Se ha depositado grafeno sobre aleaciones de magnesio y sobre materiales compuestos de matriz de magnesio empleando el proceso de electrodeposición (EDP) utilizando grafeno que se ha funcionalizado previamente y sin funcionalizar, modificando los parámetros del proceso.

Se ha logrado controlar el proceso de deposición del grafeno de manera que se ha conseguido localizar preferentemente en las zonas más sensibles a la corrosión o de manera homogénea sobre la superfície.

PALABRAS CLAVE: Grafeno, magnesio, corrosión, material compuesto de matriz de Mg

1. INTRODUCCIÓN

El magnesio y sus aleaciones han despertado un gran interés tanto en la industria del automóvil como aeroespacial debido, principalmente, a su baja densidad y su elevada resistencia específica, *Mordike et al.* [1]. Sin embargo, debido a su baja resistencia a la corrosión en disoluciones acuosas como resultado de su elevada tendencia a la disolución intrínseca, hacen que su uso se encuentre limitado. Una de las aleaciones de magnesio que presenta mejor comportamiento frente a la corrosión por su elevado contenido en aluminio es la aleación conocida comercialmente como AZ91 (9 % Al). Diversos estudios centrados en la influencia de su microestructura (que consiste en una fase α de Mg y una fase β de Mg₁₇Al₁₂) en su comportamiento frente a la corrosión pueden encontrarse en la literatura, *Atrens et al.* [2].



Por otro lado, el grafeno, debido a que es químicamente inerte, impermeable a moléculas gaseosas y no contaminante, se presenta como uno se los mejores candidatos para ser utilizado como barrera frente a la corrosión en aplicaciones como componentes microelectrónicos y componentes de aeronaves, *Liu et al.* [3].

Recientes estudios se centran en la fabricación de recubrimientos de grafeno sobre metales. *Prasai et al.* [4] comprobaron, mediante voltamperometría cíclica y análisis Tafel, que los recubrimientos de grafeno fabricados por CVD (*Chemical vapor deposition*) sobre cobre y níquel reducían su velocidad de corrosión en 7 y 20 órdenes de magnitud, respectivamente. *Singh et al.* [5] fabricaron un recubrimiento de grafeno sobre cobre mediante electrodeposición (EDP). Aplicando 10 V consiguen un recubrimiento de 40 nm en 30 s que reduce en 10 órdenes de magnitud la velocidad de corrosión del cobre en una disolución de NaCl 3,5%. También se ha demostrado la eficacia de este tipo de recubrimientos sobre el aluminio, obteniéndose que el grafeno actúa como barrera frente a la corrosión, *Liu et al.* [3].

El proceso de EDP resalta entre otras técnicas debido a que es un proceso versátil, rápido y de bajo coste, convirtiéndose en el sustituto de otros procesos de recubrimiento son los de sol-gel, la proyección térmica, el bombardeo iónico y CVD. En el proceso de EDP partículas coloidales electrostáticamente cargadas en una suspensión estable son depositadas sobre un electrodo con carga opuesta mediante la aplicación de un campo eléctrico constante. Para eliminar la porosidad y conseguir una mejor deposición, normalmente es necesario un tratamiento térmico posterior, *Boccacini et al.* [6].

Con este objetivo, se ha estudiado la obtención de recubrimientos de grafeno sobre la aleación de magnesio AZ91 mediante electrodeposición, teniendo en cuenta como el medio, el tipo de grafeno y el voltaje aplicado influyen en las características del recubrimiento obtenido.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1 Materiales

La aleación de magnesio AZ91 con una composición nominal en peso de: 9% Al; 0,67% Zn; 0,23 % Mn; y el resto Mg, y reforzada con un 2% en peso de partículas de SiC, con un tamaño medio de 25,1 ± 6,8 µm, ha sido suministrada por la Fundación para la Investigación y Desarrollo en Transporte y Energía (CIDAUT). Los sustratos han sido fabricado por ruta semi-sólida y poseen una microestructura globular en la que se diferencian dos fases: la fase α de Mg y la fase β (Mg₁₇Al₁₂) situada en los límites de glóbulo y en la que se encuentran preferentemente las partículas.

El grafeno empleado fue suministrado por *XGSience* bajo el nombre comercial M25, con tamaño lateral medio de 25 μ m y espesor 6 - 8 nm.

2.2 Funcionalización del grafeno M25 con ácido carboxílico (M25-COOH).

El grafeno M25-COOH se ha preparado por el método descrito en *Choudhury et al.* [7]. Se añade 1 g de grafeno M25 a una mezcla de HSO_4 conc. y HNO_3 en una relación 3:1,



v/v. En esta se introduce una sonda de ultrasonidos la cual se mantiene durante 2 h. La suspensión obtenida se calienta a reflujo a 90 °C durante 12 h manteniéndola en agitación vigorosa constante. Transcurrido este tiempo, se deja enfriar la mezcla a temperatura ambiente y se filtra utilizando una placa filtrante cerámica con un tamaño de poro de 4 μ m. El sólido recogido se lava con agua destilada hasta conseguir pH neutro y se seca a vacío a 40 °C durante 24 h.

2.3 Preparación de la suspensión de grafeno

La suspensión se ha preparado en dos medios diferentes: agua y metanol. A 150 mL de agua se incorporan 1,2 g de M25-COOH y se aplican ultrasonidos durante 1 hora (ciclo de 0,5 s, potencia de 400 W y 50 % de amplitud). Se procede de la misma manera para preparar la suspensión de M25-COOH en metanol.

2.4 Electrodeposición (EDP)

La celda para realizar la electrodeposición consiste en dos placas del material compuesto AZ91 reforzado con un 2 % de SiC colocadas paralelamente. Una de las placas actuará como cátodo (electrodo de deposición), mientras que el otro actuará como ánodo (contraelectrodo), colocándose en el polo positivo y negativo de una fuente de corriente continua. Los electrodos se introducen en la suspensión de grafeno previamente preparada.

Se han aplicado diferentes voltajes a diferentes muestras con el objetivo de encontrar las condiciones óptimas, marcando, a su vez, diferentes tiempos de deposición (tabla1). Las muestras recubiertas fueron secadas a temperatura ambiente durante 24 horas.

Tabla 1. Condiciones para la realización de la EDT.						
	GRAFENO	MEDIO	VOLTAJE (V)	TIEMPO (MIN)		
1	М25-СООН	Agua	7	5		
2	M25-COOH	Agua	13	2		
3	М25-СООН	Agua	13	5		
4	M25-COOH	Metanol	30	5		
5	М25-СООН	Metanol	30	15		

Tabla 1. Condiciones para la realización de la EDP.

3. RESULTADOS

3.1 Caracterización del grafeno funcionalizado

El espectro FTIR obtenido para el grafeno funcionalizado con ácido carboxílico (fig. 1a) muestra dos bandas a 2850 cm⁻¹ y 2920 cm⁻¹ correspondientes a la tensión COO-H y otras dos bandas a 1710 cm⁻¹ y 1580 cm⁻¹ correspondientes a la tensión C=O. La presencia de estas indica la formación de ácido carboxílico, *Chhabra et al.* [8]. Además, en la fig. 1b y 1c, se puede observar como la estabilidad de la suspensión es diferente para el grafeno M25 y para el M25-COOH ya que la presencia de grupos carboxilo produce el aumento de la polaridad.



Fig. 1. a) Espectro de FTIR del grafeno M25 funcionalizado con ácido carboxílico. Suspensión en agua de b) grafeno M25-COOH y c) de grafeno M25.

En la fig. 2a y 2b se comparan los espectros Raman para el grafeno M25 funcionalizado y sin funcionalizar. Se puede observar un desdoblamiento en la banda G (relacionada con la vibración de los átomos de carbono sp²) en el espectro del grafeno M25-COOH. Esto se asocia a las imperfecciones introducidas en la red tras el proceso de funcionalización. Además, la forma de la banda 2D está relacionada con el espesor del grafeno por lo que la diferencia observada en esta indica que probablemente se haya roto la lámina de grafeno durante la funcionalización.



Fig. 2. Espectros Raman de a) M25, b) M25-COOH

Absorbance (a.u.)



3.2 Caracterización microestructural de los recubrimientos obtenidos por EDP

El análisis de la superficie de las muestras mediante microscopía electrónica de barrido revela la presencia de grafeno en la superficie de la aleación de Mg. A modo representativo se muestran en las figuras 3 y 4 las superficies obtenidas tras la realización de la electrodeposición bajo tres de las condiciones indicadas en la tabla 1. Para las condiciones 1 y 3, fig. 3a y 3b respectivamente, se han obtenido unas superficies muy heterogéneas, encontrándose zonas con gran acumulación de grafeno.



Fig. 3. Micrografías SEM en electrones retrodispersados de las EDPs realizadas en las condiciones especificadas en la tabla 1. a) condición 1, b) condición 3.

Sin embargo, para la condición 1 (fig. 4), la superficie recubierta es homogénea y se caracteriza por la presencia del grafeno preferentemente sobre la fase β de la aleación de AZ91. Esto es debido a que existe una diferencia en el potencial de corrosión libre entre la fase α y la fase β , -1.6 V y -1.3 V respectivamente, lo que provoca la formación de un par galvánico. Este mismo resultado se ha obtenido en la muestra ensayada bajo las condiciones 4 y 5, obteniéndose una capa de grafeno en la superficie de la aleación de magnesio muy homogénea. Por el contrario, cuando se empleaba grafeno sin funcionalizar no se consigue que se produzca la electrodeposición hasta potenciales de 30 V.



Fig. 4. Micrografía SEM en electrones retrodispersados de la aleación de magnesio AZ91 reforzada con un 2% de SiC tras la EDP bajo la condición 1.

4. CONCLUSIONES

• Tras la caracterización realizada mediante espectroscopía Raman e IR, se puede confirmar que se ha producido la funcionalización del grafeno con ácido



carboxílico.

- Se ha logrado depositar grafeno sobre la superficie de la aleación de magnesio AZ91 y los materiales compuestos de esta matriz, y se ha observado que las diferencias en los potenciales de reducción de las diferentes fases del magnesio dan lugar a deposición preferente del grafeno en determinadas áreas.
- El uso de grafeno funcionalizado permite reducir sustancialmente el valor de los potenciales de deposición (de 30 V a 7 V).
- La condición más favorable entre las empleadas para la electrodeposición del grafeno sobre la aleación de magnesio AZ91 ha sido la de voltaje más bajo (7 V) y empleando agua como medio de dispersión del grafeno. Bajo estas condiciones se ha logrado un recubrimiento homogéneo de grafeno sobre toda la superficie.

AGRADECIMIENTOS

Los autores quieren agradecer la financiación del Ministerio de Economía y Competitividad (Proyecto MAT2012-38407-C03-01 y beca FPI) y de la CAM (MULTIMAT-CHALLENGE S2013/MIT-2862).

REFERENCIAS

- 1. B.L. MORDIKE, T. EBERT. (2001). Magnesium Properties applications potential. *Materials Science and Engineering A302*, pp. 37-45.
- 2. GUANG LING SONG AND ANDREJ ATRENS. (1999). Corrosion Mechanisms of Magnesium Alloys. *Advanced Engineering Materials*, 1, No. 1.
- 3. JIANHUA LIU, LEI HUA, SONGMEI LI, MEI YU. (2015). Graphene dip coatings: An effective anticorrosion barrier on aluminium. *Corrosion Science*. 327, pp 241-245.
- 4. DHIRAJ PRASAI, JUAN CARLOS TUBERQUIA, ROBERT R. HARL, G. KANE JENNINGS, KIRILL I. BOLOTIN. (2012). Graphene: Corrosion-Inhibiting Coating. Vol. 6, No. 2, pp 1102-1108.
- BIMAL P. SINGH, SASMITA NAYAK, KAMALA K. NANDA, BIKASH KUMAR JENA, SAMARA BHATTACHARJEE, LAXMIDHAR BESRA. (2013). The production of a corrosion resistant graphene reinforced composite coating on copper by electrophoretic deposition. *Carbon.* 61, pp 47-56.
- 6. BOCCACINI AR, ROETHER JA, THOMAS BJC, SHAFFER MSP, CHAVEZ E, STOLL E, et al. (2006) The electrophoretic deposition of inorganic nanoscaled materials- A review. 114(1), pp 1-14.
- 7. PRADIP KAR, ARUP CHOUDHURY. (2013). Carboxylic acid functionalized multi-walled carbon nanotube doped polyaniline for chloroform sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical.* 183, pp. 25-33.
- 8. VARUN A. CHHABRA, AKASH DEEP, RAJNISH KAUR, RUPESH KUMAR. (2012). Functionalization of Graphene using Carboxylation process. *International Journal for Science and Emerging Technoligies with Latest Trends*. 4(1): pp 13-19.



Comportamiento tribológico de nanocomposites de matriz epoxi con grafeno

M. Campo, A. Jiménez-Suarez, F. Rionegro y A. Ureña Departamento Ciencia e Ingeniería de Materiales, ESCET. Universidad Rey Juan Carlos, Móstoles, Madrid, España. monica.campo@uric.es

RESUMEN

En el presente trabajo se ha estudiado el comportamiento a desgaste de nanocomposites de matriz epoxi con distintos porcentajes de nanopartículas de grafeno (2-8%). La influencia del contenido de grafeno en el comportamiento a desgaste de la resina epoxi se ha analizado evaluando la pérdida de masa, tasa de desgaste y coeficiente de rozamiento de los nanocomposites estudiados. La morfología de las superficies de desgaste se ha analizado mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y perfilometría óptica 3D con el objetivo de evaluar el mecanismo y la severidad del desgaste. Los resultados obtenidos han demostrado que el comportamiento a desgaste de la resina epoxi mejora considerablemente con la incorporación de grafeno sobre todo para altos porcentajes.

PALABRAS CLAVE: Propiedades a desgaste, nanocomposites, grafeno.

1. INTRODUCCIÓN

Los daños o pérdidas de un material en piezas que están sometidas a procesos de rozamiento pueden ser elevados. Por esta razón, se utilizan lubricantes líquidos o sólidos que reduzcan la fricción entre dos superficies que se deslizan entre sí. Los lubricantes sólidos permiten lubricar a temperaturas superiores a los lubricantes líquidos o aceites. Uno de estos lubricantes sólidos es el grafito que está constituido por láminas de enlaces C-C unidas entre sí por fuerzas de Van der Waals. Los lubricantes de grafito se utilizan extensamente en la industria en compresores de aire, engranajes etc. Los nanotubos de carbono y el grafeno son estructuras constituidas por carbono como el grafito. Los nanotubos de carbono tienen la misma lámina de átomos de carbono que el grafito pero enrollada formando un tubo. Las nanopartículas de grafeno están constituidas por una o varias de estas láminas de C-C. Por lo tanto, el poder lubricante de los nanotubos de C y el grafeno sería bueno. Por esta razón, la incorporación de nanorrefuerzos de C, como los nanotubos de carbono y las nanopartículas de grafeno, a la resina epoxi podrían mejorar su resistencia a desgaste. En varios trabajos de investigación se han estudiado las propiedades tribológicas de los nanocomposites de matriz epoxi con distintos porcentajes y tipos de nanotubos de carbono [1]. En los resultados de estos trabajos se ha demostrado que la incorporación de nanotubos de carbono a la resina epoxi produce una menor pérdida de masa y tasa de desgaste



respecto a la resina sin nanorreforzar. Además el comportamiento a desgate mejoró al aumentar el porcentaje de nanotubos y para los nanotubos funcionalizados con el grupo amino debido a la mayor interacción entre la matriz y el nanotubo [2]. En el presente trabajo se plantea el estudio de la influencia de la incorporación de distintos porcentajes de nanopartículas de grafeno en el comportamiento a desgaste de la resina epoxi.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1 Materiales

La matriz polimérica utilizada ha sido una resina epoxi con el nombre comercial *Araldite LY556* basada en bisfenol A mezclada con un endurecedor basado en una amina aromática de nombre comercial *Araldite XB3473* en una proporción 100:23 en masa. Como nanorrefuerzo se han utilizado nanopartículas de grafeno (GNPs) suministrados por *XGScience* con la denominación *M25* y con un pureza superior al 99,5 % en peso.

2.2. Procesado de los nanocomposites

El procesado de los nanocomposites se ha realizado mediante dos etapas:1)una dispersión mecánica de los nanotubos de carbono en la matriz epoxi y 2) el curado de las mezclas. La dispersión de los nanotubos en la matriz se ha realizado mediante el uso de una calandra de tres rodillos utilizando los parámetros optimizados en investigaciones previas [4].Tras el proceso de calandrado, se ha elevado la temperatura de la mezcla hasta 90°C para disminuir su viscosidad y facilitar su procesado posterior manteniendo una agitación magnética sobre la mezcla. A esta temperatura también se ha realizado vacío para desgasificar y evitar porosidad en los materiales. Tras alcanzar la temperatura fijada, se añade el agente endurecedor líquido manteniendo la agitación durante unos minutos para que se mezcle homogéneamente y se vuelve a realizar vacío para eliminar el aire residual. Finalmente, la mezcla resultante se inyecta en un molde abierto con desmoldeante líquido y se introduce en una estufa para realizar el ciclo de curado que ha sido isotermo a 140°C durante 8 horas. Este procedimiento se ha realizado para fabricar la resina epoxi sin nanorreforzar y las muestras con resina epoxi y porcentajes de 2, 3, 5 y 8% en peso de grafeno

2.3. Comportamiento a desgaste

Los ensayos de desgaste se realizaron usando el método de "*pin* – *on* – *disc*" sobre las muestras desbastadas superficialmente mediante diferentes lijas para obtener una rugosidad superficial similar que no influya en las propiedades a desgaste. La rugosidad media de las muestras determinada mediante un rugosímetro *Mitutoyo Surftest SJ-301* fue de0,37 ± 0,05µm.El ensayo de desgaste se realizó en un tribómetro en condiciones secas y con los parámetros de ensayo optimizados en trabajos anteriores [3]: bola de alúmina de 6 mm de diámetro, diámetro de la huella de 10 mm, carga de 10 N, velocidad de 0.09 m/s y recorrido de 1000 m. Para evaluar el comportamiento tribológico se ha determinado la pérdida de masa (pesando la muestra antes y después del ensayo), el coeficiente de rozamiento (µ) y la tasa de desgaste (Q) de los nanocomposites estudiados. La tasa de desgaste, es decir, el volumen de material perdido por distancia recorrida se ha evaluado mediante la ecuación *Archard*. La densidad de los nanocomposites se ha determinado por el método de Arquímedes y la microdureza Vickers con una carga de 300 mN (HV0,3) durante 15 s.



Las superficies de desgaste se han analizado por microscopía electrónica de barrido utilizando un microscopio *Hitachi S-3400N* y por perfilometría óptica 3D con un perfilómetro modelo *Zeta 20* para evaluar el principal mecanismo de desgate. La anchura de las huellas se ha determinado por perfilometría óptica para evaluar la severidad del desgaste.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la figura 1 se muestran los valores de densidad y microdureza Vickers de los nanocomposites respecto al porcentaje de grafeno. En la gráfica de densidad (figura 1a) se puede observar que se mantiene prácticamente constante para todos los porcentajes estudiados aunque para el porcentaje del 8% hay un ligero aumento del 1,17 g/cm³ de la resina sin reforzar al 1,19 g/cm³. A la vista de estos resultados podemos indicar que la densidad casi no varía incluso con porcentajes del 8%. De los resultados de microdureza (figura 1b) podemos observar que casi no se modifica al aumentar el porcentaje de grafeno. Solamente para altos porcentajes (8% en peso) se observa un ligero aumento de 21 de la resina al 24,7. Al ser los valores de dureza similares para todos los nanocomposites estudiados podemos concluir que esta variable no tiene una influencia significativa en el comportamiento a desgaste.



Fig.1. Densidad (a) y microdureza (b) de los nanocomposites respecto al porcentaje de grafeno.

3.2. Propiedades tribológicas

En las siguientes gráficas se representan la pérdida de masa (figura 2a) y la tasa de desgaste (2b) en función del porcentaje de grafeno. Se observa como la pérdida de masa y la tasa de desgaste disminuye en todos los nanocomposites con respecto a la resina pura. Esta disminución es más acusada a partir de un 5% de grafeno. Para el 8% en grafeno la pérdida de masa es solo de 0,2 mg y la tasa de desgaste de 1,7 $*10^{-4}$ mm³/m. Resultado que podría deberse al efecto lubricante del grafeno debido a su estructura similar a la del grafito.

Los valores del coeficiente de rozamiento (figura 3) son similares para los materiales con un bajo porcentaje de grafeno (2 y 3%) pero para mayores porcentajes (5 y 8%) disminuye considerablemente. Para el material con un 8% de grafeno, el coeficiente de rozamiento ha disminuido casi a la mitad respecto a la resina. Este resultado podría



deberse a que para altos porcentajes se forma una película de grafeno entre las dos superficies que está actuando como lubricante. Es decir, para altos porcentajes, el grafeno disminuye el coeficiente de rozamiento porque hace que el movimiento relativo entre las superficies sea más fácil y disminuye la fuerza necesaria para superar la fricción entre el pin y el material respecto a las superficies sin lubricar.



^{a)} Fig. 2. Pérdida de masa (a) y tasa de desgaste (b) de los nanocomposites con distintos porcentajes de grafeno.



Fig. 3. Valores de coeficiente de rozamiento respecto al porcentaje de grafeno para los materiales estudiados.

3.3. Caracterización de las superficies de desgaste

La anchura y morfología de las superficies de desgaste de los nanocomposites se han evaluado por perfilometría óptica. La anchura de la pista de desgaste disminuye considerablemente para porcentajes de un 5 y 8% (figura 4a). En las imágenes de las superficies (figura 4b) podemos observar como disminuye la anchura y la rugosidad de la huella. Y en las imágenes en 3D de perfilometría podemos observar como la profundidad de la huella disminuye para altos porcentajes, de 1194 μ m a 543 μ m. Para porcentajes del 8% (figura 4b y 4c) podemos observar como la huella no tiene casi profundidad ni rugosidad, es decir, es como si la bola resbalará sobre el material. Es decir, para esos porcentajes el grafeno podría formar una película lubricante.







Fig. 4. a) Anchura de la pista de desgaste respecto al porcentaje de grafeno; Imágenes 2D y 3D de perfilometría óptica de la superficie de desgate de la resina epoxi (b y d) y del nanocomposite con un 8% de grafeno (c y e).

Las superficies de desgaste también se han analizado por miscroscopía electrónica de barrido para evaluar el mecanismo de desgate. En la figura 5, puede observarse como al aumentar el porcentaje de grafeno el desgaste es menos abrasivo. Para un 5 y 8% casi no existe rugosidad ni profundidad en la pista e incluso se observa más el desbaste inicial de la muestra que el desgaste debido al movimiento del pin. A la vista de estos resultados podemos indicar como ya se ha comentado anteriormente, que para altos porcentajes de grafeno, este podría formar una película lubricante que disminuye considerablemente el desgaste de la resina epoxi





Fig.5. Imágenes de SEM de las superficies de desgaste de a) resina epoxi y nanocomposites con 2% (b), 5%(c) y 8% (d).

3. CONCLUSIONES

- El comportamiento a desgaste de la resina mejora con la incorporación de grafeno.
 La pérdida de masa, tasa de desgaste y coeficiente de rozamiento disminuyen al aumentar el porcentaje de grafeno, siendo más acusado para el 5 y 8%.
- Las superficies de desgaste para altos porcentajes (5 y 8%) presentan menor anchura y profundidad de huella de desgaste y no presentan desgaste abrasivo.
- La principal conclusión de este trabajo es que para altos porcentajes de grafeno (8%) se mejora considerablemente el comportamiento a desgaste de la resina epoxi debido a que podría formarse una película lubricante.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Ministerio de Economía y Competitividad (MAT2013-46695-C3-1-R) y a la Comunidad de Madrid (Proyecto MULTIMAT ref: P2013/MIT-2862).

REFERENCIAS

- 1. O. JACOBS, W. XU, B. SCHADEL, W. WU. (2006)Wear behaviour of carbon nanotube reinforced epoxy resin composites. *Tribology Letters, 23, pp. 65-75.*
- M. CAMPO, A. JIMÉNEZ-SUÁREZ, A. UREÑA. (2015). Effect of type, percentage and dispersion method of multi-walled carbon nanotubes on tribological properties of epoxy composites. *Wear 324-325, pp.100-108.*
- A. JIMÉNEZ-SUÁREZ, M. CAMPO, M. SÁNCHEZ, C. ROMÓN, A. UREÑA. (2012). Dispersion of carbon nanofibres in a low viscosity resin by calendering process to manufacture multiscale composites by VARIM. *Compos. Pt B-Eng.*, 43, pp. 3104-3113.



Efecto del grafeno y nanotubos de carbono en el comportamiento reológico, térmico y eléctrico de resinas termoestables

<u>M. R. Gude¹</u>, M.R. Martínez-Mirandas¹, Florez², I. Gaztelumendi², S.G. Prolongo³, A. Ureña³

- 1. Fundación para investigación, desarrollo y aplicación de Materiales Compuestos (FIDAMC), Getafe, Madrid
- 2. División Industria y Transporte / Industry and Transport Division
- TECNALIA, San Sebastián
 - 3. Área de Ciencia e Ingeniería de Materiales. Universidad Rey Juan Carlos, Móstoles, Madrid.

Maria.R.Rodriguez@fidamc.es

RESUMEN

Este trabajo recoge una comparativa entre la eficiencia como refuerzos de nanotubos de carbono y nanopartículas de grafeno en una matriz termoestable. Se han adicionado diferentes contenidos de ambos refuerzos y se han dispersado en la matriz con un procedimiento optimizado mediante aplicación de calandra. Se ha estudiado el efecto de la adición de estos nanorrefuerzos en la viscosidad y comportamiento reológico de las mezclas, así como en su comportamiento térmico y eléctrico.

En comparación con el grafeno, la adición de nanotubos provoca un incremento muy superior de la viscosidad debido a su mayor superficie específica. Sin embargo, el grafeno provoca un cambio de comportamiento reológico de la resina, que deja de ser newtoniana en algunas condiciones. Por otro lado se comprueba que ambos refuerzos son complementarios ya que el grafeno mejora significativamente la conductividad térmica del material, mientras que los nanotubos de carbono causan un importante incremento de la conductividad eléctrica.

PALABRAS CLAVE: nanotubos de carbono, nanopartículas de grafeno, reología, conductividad eléctrica y térmica.

1. INTRODUCCIÓN

Desde hace varios años se investiga la adición de bajos contenidos de grafeno y/o nanotubos de carbono en materiales poliméricos para mejorar sus propiedades mecánicas, y aportar nuevas funcionalidades como una elevada conductividad eléctrica



y térmica [1,2]. Es bien conocido que la incorporación de nanotubos de carbono provoca un importante incremento de la conductividad eléctrica, así como una mejora de sus propiedades mecánicas, siempre que la interfase matriz-refuerzo sea la adecuada.

Una de las principales limitaciones de adicionar nanorrefuerzos es el importante incremento de viscosidad que causan debido a su elevada superficie específica. Resinas con tan elevada viscosidad tienen limitada su aplicación industrial, debido a su difícil manipulación, infusión en tejidos secos, etc. Por ello, en este trabajo se pretende optimizar el comportamiento eléctrico y térmico de resinas termoestables, siempre considerando un aceptable comportamiento reológico de las resinas dopadas. Para ello, se pretende combinar ambos tipos de refuerzos, grafeno y nanotubos de carbono, buscando un efecto sinérgico y/o complementario de los mismos.

En principio, las nanoplaquetas de grafeno inducen menores aumentos de viscosidad debido a su menor superficie específica. Sin embargo, por esta misma razón, el nivel de percolación mínimo para alcanzar una elevada conductividad eléctrica es superior al de los nanotubos de carbono, siendo casi un orden de magnitud superior. Por ello, en este trabajo se combinan ambos nanorrefuerzos en diferentes proporciones con objeto de optimizar su comportamiento.

2. PARTE EXPERIMENTAL

La resina epoxi objeto de estudio fue suministrada por Huntsman, con el nombre comercial Araldite LY556 / XB 3473. Los nanotubos de carbono (CNT) fueron suministrados por Nanocyl, con el nombre commercial NC7000, que se fabricaron por CVD. Las nanoplaquetas de grafeno (GNP) fueron suministradas por XGScience con el nombre comercial M25, con un espesor medio de 6–8 nm y un tamaño de área lateral de 25 μ m.

La dispersión de las mezclas ya fue optimizada en una anterior etapa mediante calandra. Se aplicó un procedimiento optimizado en anteriores trabajos [3,4] que consiste en siete etapas o ciclos de calandra consecutivos, disminuyendo en cada etapa la distancia entre rodillos, desde 140-50 μ m hasta 5-5 μ m y aumentando la velocidad de rotación desde 250 hasta 350 rpm. El nanorrefuerzo siempre se dispersa en el monómero epoxi y posteriormente se desgasifica a 80°C durante 15 minutos. Después se añade el entrecruzante, en cantidades estequiométricas, y se cura a 140°C durante 8 horas en molde abierto.

Las mezclas analizadas han sido resina epoxi dopada con 0.1, 0.3 y 0.5% en peso de CNT, llamadas 0.1CNT, 0.3CNT y 0.5CNT; y resinas dopadas con nanopartículas de grafeno en contenidos de 3, 5 y 8 % en peso, denominadas 3GNP, 5GNP y 8 GNP.

Las medias de viscosidad se realizaron en un reómetro AR-G2 (TA Instruments) con geometría plato-plato. Se hicieron medidas isotermas en modo flujo variando la velocidad de cizalla, y medidas a una velocidad constante con un barrido de temperaturas.



La conductividad eléctrica se determinó siguiendo la norma ASTM 2410, usando una Fuente-medidor KEITHLEY 2410 (Keithley Instruments). La resistencia eléctrica fue determinada mediante el cálculo de la pendiente intensidad-voltaje, ya que todas las muestras seguían la ley de Ohm. Al menos cinco probetas de geometría 10 x 10x 1 mm³ fueron medidas para cada muestra.

El comportamiento mecano-térmico fue determinado por análisis térmico mecanodinámico (DMTAQ800 V7.1 TA Instruments) en modo de flexión en single cantiléver. Las medidas se realizaron a 1 Hz, desde 20 a 250°C a una velocidad de 2°C/min.

3. RESULTADOS

En las medidas reológicas se ha analizado el efecto del contenido de refuerzo, la velocidad de rotación de cizalla (shear rate) y la temperatura. La variable que influye más en la viscosidad de las mezclas es la velocidad de cizalla. De hecho, a bajas velocidades, la viscosidad de las mezclas varía significativamente con el contenido de refuerzo e incluso con la temperatura, mientras que a altas velocidades, las variaciones de viscosidad no son tan relevantes. Como se esperaba, la adición de CNT provoca un importante aumento de la viscosidad de las mezclas, que se atenúa al elevar la temperatura. Similar comportamiento se observa en las mezclas reforzadas con grafeno, pero en ellas, las variaciones de viscosidad no son tan acusadas, debido a que las nanopartículas de grafeno adicionadas presentan menor superficie específica, lo que implica menores aumentos de viscosidad, a pesar de que los contenidos de refuerzo adicionados son superiores.



Figura 1. Viscosidad de las mezclas epoxi/CNT en función del contenido de CNT, temperatura y velocidad de cizalla.



También se ha analizado el efecto de los nanorrefuerzos en las propiedades mecanodinámicas de las resinas. La Figura 2 muestra la variación de la temperatura de transición vítrea (Tg) y el módulo de almacenamiento a temperatura ambiente en función del contenido de CNT y GNP adicionado. Se aprecia que la Tg de la matriz se mantiene constante y su valor apenas varía por la introducción de los nanorrefuerzos grafiticos. Por el contrario, la adición de nanorrefuerzos provoca un aumento de módulo a temperatura ambiente asociado al alto módulo de Young que poseen los refuerzos grafiticos. Como ya se ha comentado anteriormente, es importante observar que los contenidos de refuerzo adicionados son distintos. Se aprecia que la adición de bajos contenidos de nanotubos, 0.1 y 0.3 % en peso, provocan incrementos superiores a los que se miden para las resinas reforzadas con 3 y 5 % de grafeno. Por otro lado, cabe destacar que el mayor módulo medido corresponde con la resina con un 8% de grafeno, cantidad que es inviable adicionar en el caso de nanotubos, al menos con el método de fabricación utilizado en este trabajo, debido a la alta viscosidad de la mezcla final.



Figura 2. Resultados de DMTA: medida de la temperatura de transición vítrea y el módulo de almacenamiento a temperatura ambiente

Finalmente, en la Figura 3 se muestran las medidas de conductividad eléctrica de los materiales estudiados. Lo primero que cabe destacar es que el nivel de percolación de los nanotubos es inferior a 0.1%, mientras que en el grafeno se encuentra en el rango de 3 a 5 % en peso. Esto está asociado a la geometría de los nanorrefuerzos y su distinta



resinas dopadas con CNT es superior al medido en resinas reforzadas con GNP.



Figura 3. Conductividad eléctrica de las resinas dopadas con diferentes contenidos de CNT y GNP

4. CONCLUSIONES

Debido a limitaciones en la viscosidad, el contenido de CNT que se puede adicionar a la resina epoxi, mediante dispersión por calandra, es inferior al 1% en peso, mientras que en el caso de adicionar GNP, esta cantidad puede alcanzar un 10 - 12%. Sin embargo, con las propiedades analizadas en este proyecto, se confirma que los CNT son refuerzos más eficientes que los GNP para aumentar la rigidez y conductividad térmica de las probetas. La temperatura de transición vítrea se mantiene constante, sin influencia del tipo o contenido de refuerzo.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Ministerio de Economia y Competitividad del gobierno Español la financiación de este trabajo a través del proyecto Sensorgraph (MAT2013-46695-C3-1-R).



BIBLIOGRAFÍA

[1] BAUHOFER W, KOVACS JZ (2009). A review and analysis of electrical percolation in carbon nanotube polymer composites. Compos. Sci. Technol., 69, pp. 1486–1498.

[2] CHATTERJEEE S, WANG JW, KUO WS, TAI NH, SALZMANN C, LI WL, ET AL. (2012). Mechanical reinforcement and thermal conductivity in expanded graphene nanoplatelets reinforced epoxy composites. Chem. Phys. Lett. 531, pp. 6–10.

[3] S.G. PROLONGO, R. MORICHE, A. JIMÉNEZ-SUÁREZ, M. SÁNCHEZ, A. UREÑA (2014). Advantages and disadvantages of the addition of graphene nanoplatelets to epoxy resins. Eur. Polym. J. 61, pp 206–214.

[4] R. MORICHE, S.G. PROLONGO, M. SÁNCHEZ, A. JIMÉNEZ-SUÁREZ, M.J. SAYAGUÉS, A. UREÑA (2015). Morphological changes on graphene nanoplatelets induced during dispersion into an epoxy resin by different methods. Compos. B 72, pp.199–205.





Modelado multiescala y diseño estructural




Análisis de la evolución del daño en placas de tipo laminado con un agujero

Marta M. Moure¹, Sonia Sánchez-Sáez¹, Shirley K. García-Castillo¹, Enrique Barbero¹, Fermín Otero², Ever J. Barbero³

¹Departamento de Mecánica de Medios Continuos y Teoría de Estructuras, Universidad Carlos III de Madrid, España

²Departamento de Resistencia de Materiales y Estructuras en la Ingeniería, ETSECCPB, Universidad Politécnica de Cataluña, España

³Department of Mechanical and Aerospace Engineering, West Virginia University, USA

RESUMEN

En este trabajo se analiza la evolución del daño en laminados con agujero utilizando un modelo de daño discreto que estima la evolución del daño en la matriz y al que se ha añadido un modelo de fallo por rotura de fibras. Para evitar problemas de convergencia se ha regularizado el daño de fibra empleando una distribución de Weibull. Además se utiliza un método de *Regula Falsi* que mejora la convergencia numérica del modelo. El modelo se ha contrastado comparando los resultados con un número amplio de datos experimentales de la literatura científica, que consideran diversos materiales, secuencias de apilamiento y geometrías. Se ha encontrado una buena aproximación tanto para la carga de rotura como para la curva fuerza-desplazamiento en placas con y sin agujero sometidas a cargas en su plano. Se ha analizado la influencia del módulo de Weibull sobre la evolución del daño en matriz y fibra, y la carga de rotura.

PALABRAS CLAVE: Laminados con agujero, Mecánica de Daño Discreto, resistencia mecánica.

1. INTRODUCCIÓN

La presencia de orificios, entallas o cualquier cambio brusco de sección en una estructura fabricada en materiales compuestos, produce una concentración de tensiones, que disminuye la resistencia mecánica del componente, pudiendo producirse el fallo del mismo.

El fallo de componentes estructurales fabricados con materiales compuestos puede ser modelizado mediante diferentes metodologías, tales como los Criterios de Fallo o la Mecánica del Daño Continuo. Estas metodologías habitualmente se utilizan de forma conjunta, porque los criterios de fallo permiten predecir el inicio del daño y la Mecánica del Daño Continuo analiza su evolución. Una alternativa a estas metodologías es la Mecánica del Daño Discreto (DDM: Discrete Damage Mechanics). De entre los



modelos basados en esta metodología, el propuesto por Barbero y Cortes [1-2] tiene la ventaja de requerir una única variable de estado, la densidad de fisuras existente en el laminado. Para predecir el fallo de fibras previo a la rotura total del laminado se ha empleado, en trabajos anteriores de los autores [3], un modelo de degradación estocástico para la resistencia de las fibras, estando representado por una distribución de Weibull de dos parámetros. En este modelo, el módulo de Weibull se utiliza como parámetro de regularización. En [3] quedó demostrado que el modelo es independiente del tamaño de malla y es capaz de predecir la localización como daño inicial y agujeros.

En este trabajo se ha modificado el método de resolución de las ecuaciones del modelo DDM para mejorar la convergencia de la solución, por ello se han contrastado los resultados que proporciona comparándolos con un número amplio de datos experimentales de la literatura científica. También se analiza la influencia del módulo de Weibull en el comportamiento de placas de tipo laminado sometidas a cargas en su plano, tanto en la respuesta global de las los laminados como en estado tensional y el daño en el borde del agujero.

2. DESCRIPCIÓN DEL PROBLEMA

Se han analizado placas con y sin agujero sometidas a una carga de tracción uniaxial en el plano. Las placas se han discretizado con elementos tipo S4 como se observa en la Figura 1. En los casos en los que la placa presenta un agujero, la discretización se ha realizado de manera que el número de elementos alrededor del agujero sea constante (544 elementos) independientemente de la geometría de la placa analizada. En el caso de las placas sin agujero, la discretización se ha realizado con un total de 900 elementos.



Fig. 1. Discretización utilizada en laminados con y sin agujero.

Se ha modificado el modelo DDM de Barbero-Cortes que considera rotura de fibras [3], cambiando el método de resolución. Se ha sustituido el algoritmo de retorno radial por un método *Regula Falsi*.

El modelo DDM así formulado, ha sido validado extensamente con diversos materiales y configuraciones de la literatura. Para estimar la tensión de rotura del laminado se han utilizado dos criterios, denominados criterio de diseño y macro criterio. El criterio de diseño asume que la probeta falla cuando la tensión longitudinal en el punto de Gauss más solicitado alcanza la resistencia a tracción en dirección de las fibras (F_{1t}). El *macro*



criterio asume que la probeta falla para la máxima carga y desplazamiento que el algoritmo numérico es capaz de aplicar, considerando ablandamiento transversal, de corte, y longitudinal, causados por el daño de matriz y fibra, respectivamente. Eventualmente el algoritmo detecta cuando la rigidez tangente se hace singular, lo cual corresponde con la carga/desplazamiento de rotura.

En la Tabla 1, se comparan la carga de rotura experimental [4-6] con los resultados obtenidos numéricamente con el modelo DDM utilizando los dos criterios mencionados anteriormente. Dichos resultados se han obtenido para cinco materiales que combinan tres tipos de fibras de carbono (AS4, CCF300, T700) y cuatro matrices (3502, APC2, 5228, 5428), y cuyas propiedades mecánicas han sido tomadas de la literatura [4-6].

Material y Laminado	Geometría (mm)	σ _{rot} Experimental (MPa)	σ _{rot} Criterio de diseño (MPa)	σ_{rot} Macro criterio (MPa)	
AS4/3502 [4] [0/90/±45] _S	<i>R</i> : 3.81 <i>W</i> : 25.4	326	326 275.60 (15.46%) 3		
AS4/APC2 [5] [-45/0/45/90] ₂₅	<i>R</i> : 3.175 <i>W</i> : 38.1	357 (8.96%)	322.77 (9.59%)	376.02 (5.33%)	
AS4/APC2 [5] [-45/0/45/90] _{2s}	<i>R</i> : 0 <i>W</i> : 38.1	792 (2.78%)	850.35 (7.37%)	850.39 (7.37%)	
CCF300/5228 [6] [45/0/-45/90] _{3s}	R: 3 W: 36	325	260.43 (19.87%)	324.99 (0.003%)	
CCF300/5428 [6] [45/0/-45/90] _{3s}	R:3 W:36	375	302.37 (19.37%)	392.79 (4.74%)	
T700/5428 [6] [45/0/-45/90] _{3s}	<i>R</i> : 3 <i>W</i> : 36	517	406.42 (21.39%)	515.92 (0.21%)	

Tabla 1. Carga de rotura σ_{rot} para diversos materiales y configuraciones.

En algunos casos la bibliografía aporta la curva tensión aplicada-deformación observada, con la cual puede validarse la evolución de la rigidez global del laminado con el modelo DDM. En la Figura 2 se muestra la comparación entre el resultado numérico y el resultado experimental para tres materiales [6].

A la vista de los resultados en la Tabla 1 y la Figura 2 se puede considerar que aplicando el macro criterio se obtienen resultados más próximos a los obtenidos experimentalmente que aplicando el criterio de diseño, siendo el nivel de error máximo alcanzado del 7.37%. Por lo tanto, el modelo queda validado.





Fig. 2. Comparación de la curva tensión-deformación experimental vs. numérica para el laminado $[45/0/-45/90]_{3s}$ y 3 materiales diferentes: a) CCF300/5228, b) CCF300/5428 y c) T700/5428.

3. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

El estudio de la resistencia de las fibras del laminado se ha llevado a cabo mediante un parámetro de daño D_{It} definido a partir de una distribución de Weibull de dos parámetros, [7, ecuación 8.8]

$$D_{1t} = 1 - exp\left[-\frac{1}{m \cdot e} \left(\frac{\tilde{\sigma}_1}{F_{1t}}\right)^m\right] \tag{1}$$

donde *m* es el módulo de Weibull, *e* es la base del logaritmo natural, F_{1t} es la resistencia longitudinal a tracción y $\tilde{\sigma}_1$ es la tensión efectiva.

En este trabajo se ha analizado la influencia del módulo de Weibull en los resultados, empleándolo como parámetro de ajuste. Para estudiar su influencia sobre la evolución del daño en matriz y fibra, y en la carga de rotura del laminado, se han probado diferentes valores de *m* comprendidos entre 2 y 6, siendo este el rango de variación más habitual de acuerdo a la literatura [7, Tabla 2.3]. Dicho estudio se ha realizado sobre un laminado $[45/0/-45/90]_{3s}$ de material CCF300/5228 con un agujero de 3 mm de radio [6]. En la Figura 3 se muestra la influencia de este parámetro en: la curva tensión aplicada-desplazamiento observado, la tensión longitudinal en dirección de las fibras en las láminas a 0°, y en la tensión de rotura del laminado. La tensión longitudinal presentada en la Figura 3b se ha medido en el elemento más próximo al borde del agujero.

En la Figura 3a se puede observar como la rigidez global del laminado es independiente del valor de m, encontrándose diferencias relevantes en la tensión de rotura, Figura 3b. Un aumento del parámetro m origina una disminución de la tensión de rotura. La influencia de m es más significativa si se emplea el criterio de diseño, aunque como ya se ha comentado anteriormente el macro criterio es el que proporciona una mejor aproximación al valor experimental.



Fig. 3. Evolución de diferentes variables con el módulo de Weibull: a) Tensión aplicada sobre el laminado, b) Tensión de rotura del laminado. y c) Tensión longitudinal en las láminas a 0°

La pendiente de la curva tensión longitudinal en el punto más solicitado de las láminas a 0° (Figura 3c) disminuye a partir de un cierto valor de deformación cuanto menor es el valor de m y se observa un aumento de la deformación correspondiente al máximo de tensión longitudinal. Cuanto mayor es m, se observa mayor concentración de tensión, y por ende menor carga de rotura. La concentración de tensión se evidencia en la Figura 3.c, donde para un deformación dada, la tensión en el punto más solicitado aumenta con el aumento de m. Como el resto del laminado se daña poco, y menos aún mientras mayor es m, y teniendo en cuenta que el resto del laminado es responsable por soportar la mayoría de la carga aplicada, se puede concluir que la rotura se debe a concentración de tensión, la cual es mayor mientras mayor es m. El criterio de diseño, que ignora la estabilidad global de la estructura, se ve más afectado por la concentración de tensión que el macro criterio que si tiene en cuenta la contribución del resto del laminado.



Fig. 4. Daño longitudinal en las láminas a 0° aplicando a) el criterio de diseño y b) el macro criterio, para diferentes valores de m (2, 3, 4 y 6 de izquierda a derecha).

En la Figura 4 se observa como un aumento del módulo de Weibull origina una disminución de la extensión de área dañada alrededor del agujero en las fibras de las láminas a 0°. Por lo tanto, el módulo de Weibull es un parámetro relevante en la evolución del daño. Dado que el módulo de Weibull sólo afecta a la rotura de fibras, no se ha observado ninguna influencia en la rotura de matriz.



3. CONCLUSIONES

En este trabajo se ha analizado la evolución del daño en laminados con agujero, utilizando un modelo de daño discreto que estima la evolución del daño en la matriz y el fallo por rotura de fibras. El modelo DDM ha sido validado para diversos materiales y configuraciones con resultados experimentales obtenidos de la literatura científica. Se puede observar que aplicando el criterio macro, se obtienen resultados más próximos a los obtenidos experimentalmente que aplicando el criterio de diseño, siendo el nivel de error máximo alcanzado del 7.37%.

También se ha analizado la influencia del módulo de Weibull m sobre la evolución del daño en matriz y fibra, y en la carga de rotura del laminado. La rigidez global del laminado es independiente del valor de m, pero un aumento del parámetro m origina una disminución de la carga de rotura, siendo la influencia de m más significativa si se emplea el criterio de diseño. Cuanto mayor es m, se observa mayor concentración de tensión, y por ende menor carga de rotura.

AGRADECIMIENTOS

Se agradece la financiación recibida para el desarrollo de este trabajo del Ministerio de Economía y Finanzas de España en el marco del proyecto DPI2013-42240-R.

REFERENCIAS

- 1. BARBERO, E.J., CORTES, D.H. (2010). A mechanistic model for transverse damage initiation, evolution, and stiffness reduction in laminated composites. *Composites Part B*, 41, pp. 124-32.
- 2. BARBERO E.J, SGAMBITTERRA G, ADUMITROAIE A, MARTINEZ X. (2011). A Discrete Constitutive Model for Transverse and Shear Damage of Symmetric Laminates with Arbitrary Stacking Sequence. *Composite Structures*, 93, pp. 1021-1030.
- 3. MOURE M.M., SANCHEZ-SAEZ S., BARBERO E., BARBERO, E.J. (2014). Analysis of damage localization in composite laminates using a discrete damage model. *Composites Part B, 66, pp. 224-32.*
- 4. SENG, C.T. (1991). A Progressive Failure Model for Composite Laminates Containing Openings. *Journal of Composite Materials, 25, pp. 556-577.*
- 5. PINELL, M.F. (1996). An examination of the effect of composite constituent properties on the notched-strength performance of composite materials. *Composites Science and Technology*, *56*, *pp. 1405-1413*.
- 6. XING, L., ZHIDONG, F., ZENGSHAN, L., LU, L. (2014). A new stress-based multi-scale failure criterion of composites and its validation in open hole tension test. *Chinese Journal of Aeronautics*, 27, pp. 1430–1441.
- 7. BARBERO, E.J. (2011). Introduction to composite materials design". 2nd ed. Boca Raton, FL: CRC Press.



Numerical simulation of bird strike loading on aircraft composite structures

F. Martin de la Escalera, J.R. Sainz de Aja, Y. Essa

Aernnova Engineering Division, Spain R&T Department, Aernnova Engineering Division, Spain. federico.martindelaescalera@aernnova.com

SUMMARY

Bird collision on aeronautic primary composite structures such as wing, HTP (Horizontal Tail Plane), VTP (Vertical Tail Plane) and flap components, is the major threat to the aircraft. It can lead to hazardous structural damage. Numerical challenges arise to predict the behaviour of innovative composite materials against impact. This is a cost-effective predictive method with respect to the expensive physical certification testing by real birds.

Numerical tools can be used for reducing the number of real bird impact tests. Quantitative prediction can be obtained applying CEL (Coupled Eulerian Lagrangian) and SPH (Smooth Particle Hydrodynamics) bird model capabilities of commercial software. AERNNOVA has developed a methodology that takes advantage of "Building Block Approach". This methodology includes use of new bird model capabilities, high strain rates on composites implemented in inter laminar damage models, and special use of cohesive elements allowing high element sizes than classical theories used among other new techniques. This methodology was applied for obtaining a predictive bird impact strike model over the Leading Edge of a Horizontal Stabilizer manufactured in One-Shot by RTM process, that reduces critically the number of necessary real scale tests for obtaining a certifiable design of an aeronautical structure.

KEYWORDS: Bird Strike, Impact, SPH, CEL, Lagrangian, composites damage, certification test, virtual testing

1. INTRODUCTION

Predicting the effect of bird impact is crucial for AERNNOVA in the development of the aircraft's Leading Edge (LE). This is an important milestone required by the authority for the certification of the tested structure. The numerical process must be accurate enough to give quantitative and qualitative results to predict a real bird strike test. The key points for the bird strike simulation development are listed as follows:

- Quantitative evaluation of the mechanisms of bird kinetic energy dissipation
- Inter and intra laminar failure of the composite in the numerical model
- Technologies in the numerical bird modelling [1]



- Parameter evaluation
- Certification test prediction
- Generating an industrial model

2. BIRD KINETIC ENERGY MECHANISM

The numerical simulation accounts for the following energy dissipation mechanisms (fig.1).



Fig. 1. Mechanisms of Bird Kinetic Energy dissipation

3. STRUCTURE FE MODEL DESCRIPTION

Hybrid laminates are used in the LE nose after intensive test campaigns involving drop weight tower tests and ballistic impacts [2] [3]. As result, the campaign showed great energy absorbing capacities in hybrid laminates of RTM and Glass fibre.

Through a specific test campaign called "Split Hopkinson bar" test. See [4], [5] and [6]. Materials of the Leading Edge structure are tested to extract the percentage of variation in maximum stress and maximum strain. This is carried out for the composite RTM, the steel cover and Glass Fibre. These strain rates obtained from experimental results are more accurate material properties which are then introduced in the numerical ABAQUS material subroutine for the FE modelling.

The simulation of inter/intra laminar damage in the composite materials of the structure is done by means of a VUMAT user material subroutine available in ABAQUS. This subroutine is valid for fabric material and takes into account the damage in warp d_1 , weft direction d_2 and the damage in shear d_{12} . These damage variables values range between 0 and 1. When both variables d_1 and d_2 gets a value of 1 element deletion is activated in ABAQUS. At this moment, the ply is eliminated of the laminate, and the laminate stiffness is recalculated and reduced. If all plies have failed, the element is deleted from the FEM. These calculations are done internally in the subroutine for all elements at each time step. As a result of using this subroutine, the CPU time cost is increased.



4. BIRD MODEL SELECTION

Various numerical bird models are tested and calibrated against experimental bird impacts from bibliography [8] and [9]. The models tested included the Lagrangian model, CEL (Coupled Eulerian Lagrangian) model and SPH (Smooth Particle Hydrodynamics) model. The model theory can be found in [7] and behaviours are represented in figure 2.





From simulation results and experimental comparison (Fig. 3), various conclusions arose:

- Lagrangian bird model After the impact, with the bird penetrating the LE structure, the element's size gets highly distorted and the simulation is stopped. The model can only offer results at the time of impact, with no additional information of the remaining bird kinetic energy against the front spar. Or if it resists the limit loads before landing.
- Coupled Eulerian Lagrangian (CEL) bird model CEL is more critical than the experimental tests according to the Non Destructive Inspection (NDT). The inspection demonstrated that the delamination in the experimental results is lower than predicted by CEL model. Due to the higher breakage level from numerical results, combined with the delamination area value, it can be concluded that CEL model is more critical than reality, being conservative its use.
- Smooth Particle Hydrodynamics (SPH) bird model Very similar to the real bird strike in the "development" tests. The level of breakage is similar and the simulation is able to reproduce the return of the metallic plate and the composite structure to its original position after the impact, the same way as in the real test.





Fig. 3. Delaminated area in a real bird strike test produced by the impact of Lagrangian, CEL and SPH bird models

5. MOST INFLUENTIAL PARAMETERS

The most influential parameters in the bird impact simulation are:

• The steel protective cover – 33% of the internal energy produced by the impact is absorbed by the cover

Part	Energy (J)	Percentage (%)
CS Inner	3700	12,33
CS Outer	2500	8,33
Steel Plate	10000	33,33
Whole Structure	30000	100

Table 1. Percentage of Whole structure internal energy of each component

- **Bonding** of the steel protective cover with the LE nose A perfect bonding between protective cover and the composite provides better energy absorption. However it is conservative not modelling the adhesive joint in the impact model.
- **Number of Ribs** in the LE a balance must be maintained between minimizing ribs for the bird strike and support for the aerodynamic loads.
- **Optimized rib geometry** Optimized ribs allow debonding of the ribs feet which drastically decreases the impact energy.



6. LEADING EDGE CERTIFICATION TEST PREDICTION

ABAQUS model is developed containing the structure of the LE and the HTP box front spar. Vertical stiffeners and horizontal stringers of front spar are bonded to spar web by means of cohesive elements. Fastener joints are included in the model and the implemented boundary conditions are the same as in the real bird strike certification test (Fig, 4). Only one LE segment is included for reduction of CPU time.



Fig. 4. Leading Edge Certification test FE Model overview

A comparison is made between the numerical bird models and the test result. Both CEL and SPH models show similar results compared with the experimental test behaviour. CEL's prediction is more conservative and the impact is more critical. SPH's results are more realistic and have a closer correlation with the damage discovered after the NDT inspection. Finally, SPH numerical bird is selected for obtaining a more accurate prediction, without losing accuracy whilst reducing CPU time to obtain an industrial model.

7. INDUSTRIAL MODEL

Several techniques for minimizing the CPU time cost are applied to the model for obtaining an industrial model. These are summarised below.

- Adequately usage of contacts, with care taken using CONTACT EXCLUSIONS card to exclude contacts that cannot be produced with reference to real tests
- Applying VUMAT material subroutine used only in the specific areas where model is affected by the impact. For unaffected areas at the far field, define the laminate properties by means of engineering constants through the calculation of classical laminate theory of composite materials.
- Intensive use of coarse mesh in FE Model for minimizing the total number of elements and reducing number of degrees of freedom. Focusing on fine meshing the important impact areas.
- Use of different time steps associated to refined mesh and for coarse mesh called selective subcycling of ABAQUS. This approach consists of making sets with the coarse zones of the models and defining a stable increment time higher than the refined zone. With this approach, the model run time will be drastically reduced.



8. CONCLUSION

Through Building Block Approach several conclusions are obtained defining a clear methodology of a bird impact simulation tool. As a result, future AERNNOVA projects concerned with similar tests can be drastically reduced and used only to ensure predictions from simulations are calibrated.

REFERENCES

- 1. HEBS, S. (2011). "Computational methods for bird strike simulations: A review", Computers and Structures, vol. 89, pp. 2093-2112.
- E.V. GONZÁLEZ, P. MAIMÍ, J.R. SAINZ DE AJA, P. CRUZ, P.P. CAMANHO. "Effects of interply hybridization on the damage resistance and tolerance of composite laminates", Composite Structures, vol 108, pp 318-331
- M.J. PÉREZ-MARTÍN, A. ENFEDAQUE, W. DICKSON, F. GÁLVEZ (2013). Impact Behavior of Hybrid Glass/Carbon Epoxy Composites", Journal of applied Mechanics, vol. 80, 031803 (7 pages)
- H. KOERBER, J. XAVIER, P.P. CAMANHO (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, vol.42, pp 1004-1019
- H. KOERBER, P.P. CAMANHO, (2011). "High strain rate characterisation of unidirectional carbon–epoxy IM7-8552 in longitudinal compression", Composites: Part A, vol. 42, pp 462–470
- H. KÖRBER, J. XAVIER, P.P. CAMANHO, Y.E. ESSA, F. MARTÍN DE LA ESCALERA, (2015). "High strain rate behaviour of 5-harness-satin weave fabric carbon-epoxy composite under compression and combined compression-shear loading", International Journal of Solids and Structures, vol. 54, pp 174-182
- 7. Dassault Sytemes. SIMULIA. Best practices for bird strike analysis
- SMOJVER, I., IVANCEVIC, D. (2010). "Coupled Euler Lagrangian Approach Using Abaqus /Explicit in the Bird Strike Aircraft Damage Analysis", Simulia Customer Conference 2010
- 9. HEIMBS, S. (2011). "Bird Strike Simulations on Composite Aircraft Structures", Simulia Customer Conference 2011



Resultados semi-analíticos de tensiones no regularizadas en barras curvas de material compuesto usando un desarrollo en serie de funciones monomiales

J.M. González-Cantero¹, E. Graciani², F. París², D. Meizoso-Latova³, J.A. Rodríguez-Sánchez³,

¹FIDAMC, Getafe, España.

²Grupo de Elasticidad y Resistencia de Materiales, Universidad de Sevilla, España. ³Airbus, Getafe, España.

RESUMEN

Los laminados de material compuesto presentan excelentes prestaciones ante tensiones intralaminares, teniendo un peor comportamiento cuando se encuentran sometidos a tensiones interlaminares. Uno de estos casos es el fallo conocido como unfolding, consistente en una delaminación provocada por tensiones interlaminares, la cual se da típicamente en tramos curvos de los especímenes. Las tensiones interlaminares regularizadas pueden ser calculadas con precisión, pero su empleo conlleva en algunos casos errores de hasta el 100% en la predicción del fallo debido a la aparición de tensiones no regularizadas. El caso más ilustrativo es la unión de un tramo recto a un tramo curvo, por ejemplo en la sección de una barra en L, donde la compatibilidad y el equilibrio entre los dos tramos de diferente curvatura modifica la distribución de tensiones provocando la aparición de estas tensiones interlaminares no regularizadas. En el presente trabajo se muestran las bases y resultados de una nueva metodología semianalítica que predice de forma muy precisa las tensiones no regularizadas en estados 2D en laminados curvos de material compuesto. El método es una herramienta muy eficiente para predecir tensiones no regularizadas en barras rectas de material compuesto cuya sección está formada por varios tramos de distinta curvatura, siendo cada uno de ellos de curvatura constante.

PALABRAS CLAVE: Efectos de borde, barra curva, semi-analítico, unfolding, material compuesto.

1. INTRODUCCIÓN

Los materiales compuestos presentan excelentes propiedades en las direcciones intralaminares con una gran relación resistencia-peso, presentando por contra unos admisibles muy bajos en la dirección interlaminar. Las teorías clásicas de cálculo de laminados, ver *Jones* [1], no consideran la dirección interlaminar asumiendo ausencia de tensiones en dicha dirección. Sin embargo, cuando la geometría incluye zonas curvas con una relación baja entre el radio, \mathbf{R} , y el espesor, \mathbf{t} , las tensiones interlaminares resultan más importantes pudiendo ser la causa de fallo del elemento estructural, denominado fallo por unfolding (ver *Martin* [2]).



La primera solución analítica exacta de tensiones radiales en barras bidimensionales curvas para materiales anisótropos fue obtenida por *Lekhnitskii et al* [3] para el caso de materiales homogéneos lineales. Para el caso de materiales compuestos los primeros análisis realizan el cálculo bajo las hipótesis de laminados delgados ($t \ll R$), como *Lin et al* [4]. Sin embargo, los laminados curvos típicos que fallan por unfolding suelen tener relaciones t/R altas, por lo cual se han realizado modelos que consideren el efecto de la curvatura en mayor medida, como *Qatu* [5].

Por último, *Ko et al* [6] desarrollaron un modelo exacto para el cálculo de las tensiones interlaminares regularizadas en 2D para laminados sometidos en los extremos a fuerza axil, cortadura y momento flector, basándose en una extensión de las funciones de forma de *Lekhnitskii et al* [3].

Sin embargo, la realidad muestra que estos modelos, que no tienen en cuenta los efectos de borde y por lo tanto obtienen las tensiones regularizadas, pueden tener errores de hasta el 100% en algunas geometrías y estados de carga en los que se suele dar el fallo por unfolding. Estos errores son debidos a la aparición de tensiones no regularizadas, típicamente debidas a cambios de curvatura bruscos o continuos en el laminado. En tramos curvos de gran curvatura ($t \sim R$), donde por lo tanto la longitud del tramo curvo es menor, los efectos de borde pueden alterar significativamente las tensiones en la mayor parte de la zona curva. Un ejemplo típico es el caso de barras con perfil en L, donde la unión del tramo curvo de la sección con los dos brazos rectos provoca caídas de las tensiones radiales en las proximidades de las uniones de incluso un 50%, caídas que los modelos regularizados no predicen.

Con el objetivo de predecir el efecto de las tensiones no regularizadas, y ante la dificultad de ampliar el modelo regularizado exacto al caso no regularizado, los autores han realizado un modelo regularizado aproximado de desarrollo sencillo, presentado en *González-Cantero et al* [7], que permite su ampliación a los estados no regularizados, consiguiendo aumentar la precisión del método de forma sencilla.

La extensión del modelo anterior para el cálculo de las tensiones no regularizadas, *González-Cantero et al* [8], emplea una aproximación de los desplazamientos en serie de funciones monomiales y la definición de momentos de orden superior en lo que concierne a las tensiones. El uso de los desarrollos en serie de los desplazamientos fue realizado previamente por otros autores en modelos similares, tales como *Matsunaga* [9]. Sin embargo, al no definir los momentos de orden superior la resolución del problema resultaba muy compleja.

En este trabajo se presentan las bases del modelo con el desarrollo en serie en funciones monomiales de los desplazamientos y los momentos de orden superior, para después presentar resultados obtenidos mediante el uso del mismo y mostrando la gran importancia de considerar los efectos de borde al comparar las tensiones no regularizadas con los resultados obtenidos mediante modelos que sólo consideran las regularizadas.



2. DESARROLLO TEÓRICO DEL MODELO

El problema considerado en el presente estudio consiste en una barra curva 2D de material compuesto de espesor constante, t, sometido en un extremo a una fuerza axil, N_0 , una de cortadura, Q_0 , y un momento flector, M_0 . Esta barra, a su vez, se considera formada por varios tramos de curvatura constante. Ejemplos típicos de esta geometría pueden ser un perfil en L o el perfil de un joggle (Figura 1). Además, normalmente, los tramos localizados en los extremos son tramos rectos lo suficientemente largos como para considerar que las tensiones tienden libremente a su valor regularizado al alejarnos de las zonas de unión.



Fig. 1. Ejemplos resolubles por el modelo: (a) sección en L, (b) joggle.

Denotaremos las tensiones interlaminares como $\sigma_r y \tau_{r\theta}$ (tanto en los tramos rectos como en los curvos) y la tensión longitudinal como σ_{θ} . Para integrar en el espesor empleamos una coordenada local $z \in [-t/2, t/2]$, y en los tramos curvos también se define una coordenada radial r = z + R. En la teoría clásica de barras de Resistencia de Materiales este tipo de problemas se resuelve mediante la definición de los esfuerzos axil y el momento flector como integrales de σ_{θ} , y la definición del esfuerzo cortante como la integral de $\tau_{r\theta}$. La idea básica del nuevo modelo recae en aproximar las tensiones del problema mediante momentos de orden superior. Denotaremos por $L_{\theta,i}$, $L_{r\theta,i} y L_{r,i}$ a los momentos de orden *i* de las tensiones σ_{θ} , $\tau_{r\theta} y \sigma_r$ respectivamente:

$$N(\theta) = \int_{-\frac{t}{2}}^{\frac{t}{2}} \sigma_{\theta} dz, \quad M(\theta) = \int_{-\frac{t}{2}}^{\frac{t}{2}} z \sigma_{\theta} dz, \quad L_{\theta,i}(\theta) = \int_{-\frac{t}{2}}^{\frac{t}{2}} z^{i} \sigma_{\theta} dz, \quad i = 2, 3, ..., n.$$
(1a)

$$Q(\theta) = \int_{-\frac{t}{2}}^{\frac{t}{2}} \sigma_{\theta} dz, \quad L_{r\theta,i}(\theta) = \int_{-\frac{t}{2}}^{\frac{t}{2}} \frac{ir+R}{(i+1)R} z^{i} \tau_{r\theta} dz, \quad i = 1, 2, \dots, n-1.$$
(1b)

$$L_{r,i}(\theta) = \int_{-\frac{t}{2}R^2}^{\frac{t}{2}} z^i \sigma_r dz, \quad i = 0, 1, ..., n-2.$$
(1c)

Obsérvese que $N = L_{\theta,0}$, $M = L_{\theta,1}$ y $Q = L_{r\theta,0}$ proporcionarían el modelo de orden 1 (modelo clásico de barras). Para aumentar el modelo a orden 2 se añadirían $L_{\theta,2}$, $L_{r\theta,1}$ y $L_{r,0}$, y así sucesivamente hasta alcanzar el orden *n* deseado.



Por otra parte, en lo que concierne a los desplazamientos, éstos son aproximados de la siguiente forma:

$$u(\theta, z) = u_o(\theta) + z u_1(\theta) + \sum_{i=2}^n z^i u_i(\theta).$$
(2a)

$$w(\theta, z) = w_o(\theta) + \sum_{i=1}^{n-1} \frac{ir + R}{(i+1)R} z^i w_i(\theta).$$
^(2b)

De esta forma utilizando las ecuaciones de compatibilidad para obtener las deformaciones, integrando las ecuaciones de equilibrio y de compatibilidad para obtener las correspondientes a los momentos de orden superior, y sustituyendo todo en las ecuaciones de compatibilidad integradas, se puede obtener una ecuación matricial para los momentos de orden superior de la tensión circunferencial y para los desplazamientos transversales de la siguiente forma:

$$\frac{d^2}{d\theta^2} \begin{bmatrix} \bar{L}_{\theta}(\theta) \\ \bar{w}(\theta) \end{bmatrix} = \bar{\omega}_1 \begin{bmatrix} \bar{L}_{\theta}(\theta) \\ \bar{w}(\theta) \end{bmatrix} + \bar{\omega}_N N(\theta) + \bar{\omega}_M M(\theta), \tag{3a}$$

$$\overline{L}_{\theta}(\theta) = \begin{bmatrix} L_{\theta,1} & L_{\theta,2} & \dots & L_{\theta,n} \end{bmatrix}^T, \quad \overline{w}(\theta) = \begin{bmatrix} w_1 & w_2 & \dots & w_{n-1} \end{bmatrix}^T, \quad (3b)$$

$$N(\theta) = N_0 \cos \theta - Q_0 \sin \theta, \quad M(\theta) = M_0 + R(N_0 - N(\theta)), \quad (3c)$$

donde $\overline{\omega}_1$ es una matriz y $\overline{\omega}_N$ y $\overline{\omega}_N$ son vectores, *González-Cantero et al* [8], los cuales son calculados a partir de las propiedades del material, la secuencia de apilado y la geometría.

Los momentos de orden superior y los desplazamientos regularizados vienen dados por lo tanto por:

$$\begin{bmatrix} \bar{L}_{\theta, reg}(\theta) \\ \overline{w}_{reg}(\theta) \end{bmatrix} = -\overline{\omega}_1^{-1}\overline{\omega}_M(M(\theta) + RN(\theta)) + \left(\overline{\omega}_1^{-1} + \overline{\bar{I}}_{2n-2}\right)^{-1}(R\overline{\omega}_M - \overline{\omega}_N)N(\theta), (4)$$

donde \overline{I}_k es la matriz identidad de tamaño k.

Restando los valores regularizados a los totales se obtiene que la ecuación que permite calcular las perturbaciones que se introducen en las zonas donde aparecen los valores no regularizados, que viene dada por:

$$\frac{d^2}{d\theta^2} \begin{bmatrix} \bar{L}_{\theta,nr} \\ \bar{w}_{nr} \end{bmatrix} = \bar{\omega}_1 \begin{bmatrix} \bar{L}_{\theta,nr} \\ \bar{w}_{nr} \end{bmatrix}.$$
(6)

Esta ecuación dispone de solución analítica. Las condiciones de contorno se obtienen de las correspondientes condiciones de contorno en σ_{θ} y $\tau_{r\theta}$ en ambos extremos de la barra. Sin embargo, dichas condiciones de contorno son desconocidas al coincidir dichos extremos con una unión con otra barra de curvatura distinta. De esta forma, el problema se resuelve imponiendo equilibrio y compatibilidad entre los distintos tramos.

Una vez conocidos los momentos de orden superior se puede calcular fácilmente la tensión σ_{θ} , y, a partir de ésta, por equilibrio, las componentes $\tau_{r\theta}$ y σ_r .



3. RESULTADOS DEL MODELO

El modelo teórico, como se mencionó anteriormente, puede ser aplicado a multitud de geometrías, siempre y cuando cumplan una serie de restricciones: espesor constante, geometría 2D compuesta por tramos de curvatura constante y línea media del perfil continua y sin ramificaciones.

Las geometrías más habituales calculables mediante el método son las secciones de barras en L, en C, joggles y omegas. A modo de ejemplo se presentan en este documento resultados obtenidos al aplicar el modelo a una sección de un laminado en forma de L.

La Figura 2(a) muestra la geometría de la probeta de ejemplo y el estado de cargas que se ha aplicado. Se ha considerado que t = R así como una secuencia de apilado [45,0, -45,90]_s, de un material caracterizado por unas propiedades de lámina $E_{11}/E_{22}=15$, $E_{22}/G_{12}=2$, $v_{12}=0.3$. La carga aplicada toma un valor N_0 (N/mm). En la Figura 2(b) se muestran los resultados del máximo de la tensión radial en cada sección, que se obtienen aplicando el modelo regularizado exacto para el cálculo de las tensiones regularizadas, ver *Ko et al* [6], y los que se obtienen aplicando el modelo presentado en este trabajo con orden n=12.



Fig. 2. Tensiones en una sección de una barra en L: (a) geometría y cargas, (b) tensiones regularizadas y no regularizadas (n = 12).

Como se puede observar, las tensiones obtenidas mediante modelos regularizados no presentan continuidad en la unión de los tramos rectos con el curvo, calculando tensiones interlaminares nulas en los rectos. Se observa que en el tramo curvo aumentan con x debido a que aumenta el momento flector. El máximo se encuentra al final del tramo curvo, donde el momento flector es mayor. Las tensiones no regularizadas por el contrario son continuas en las uniones y tienden a las regularizadas al alejarse de las mismas. Se puede observar que el modelo regularizado predice para el estado de cargas seleccionado unas tensiones radiales máximas un 100% superiores al máximo real. Realmente esto no supondría una sobreestimación del 100% de la carga de rotura, puesto que las tensiones tangenciales en este estado de carga, las cuales también se ven modificadas por los efectos de borde, juegan un papel importante. Aun así, dependiendo de la relación entre los admisibles de ambas tensiones, la sobreestimación del modelo regularizado de la carga de rotura llega a ser del orden del 30-70%, la cual provoca un sobredimensionamiento de los elementos estructurales debido al empleo de modelos regularizados.



Aunque no se muestra por razones de espacio, el modelo permite comprobar que el error en la estimación del máximo de las tensiones radiales disminuye al aumentar el radio de la zona curva, debido a que al haber mayor longitud de tramo curvo las tensiones alcanzan el valor regularizado a un ángulo θ más cercano a la unión.

4. CONCLUSIONES

Se ha presentado un nuevo modelo para el cálculo de tensiones no regularizadas en secciones de laminados de espesor constante compuestas por múltiples tramos de curvatura constante y con línea media continua y sin ramificaciones.

Dicho modelo permite obtener una gran mejora en la predicción de la carga de rotura por unfolding de elementos estructurales con las características mencionadas frente a los modelos típicos, basados en soluciones regularizadas, los cuales presentan errores de incluso el 100% en el cálculo del máximo de las tensiones interlaminares cuando éste se encuentra cerca de las uniones entre tramos de distinta curvatura.

El modelo es de gran utilidad en el diseño de ciertos componentes de material compuesto pudiendo predecir el efecto que tendrá la secuencia de apilado en la carga de fallo por unfolding. Además predice el efecto de la curvatura en la distribución de tensiones según la relación R/t.

REFERENCIAS

- 1. JONES, R.M. (1975) Mechanics of composite materials. Mc Graw-Hill.
- 2. MARTIN, R.H. (1992) Delamination failure in a unidirectional curved composite laminate, *en ASTM Special Technical Publication (1120), pp. 365-383.*
- 3. LEKHNITSKII, S.G.; TSAI, S.W. Y CHERON, T. (1968) *Anisotropic Plates*. Gordon and Breach Science Publishers.
- 4. LIN, K.C. Y LIN, C.W. (2011) Finite deformation of 2-D laminated curved beams with variable curvatures, *en International Journal of Non-Linear Mechanics*, 46(10), *pp. 1293-1304*.
- 5. QATU, M.S. (1993) Theories and analyses of thin and moderately thick laminated composite curved beams, *en International Journal of Solids and Structures*, 30(20), *pp. 2743-2756*.
- 6. KO, W.L. Y JACKSON, R.H. (1989) Multilayer theory for delamination analysis of a composite curved bar subjected to end forces and end moments, *en NASA Technical Memorandum 4139*.
- 7. GONZÁLEZ-CANTERO, J.M.; GRACIANI, E.; BLÁZQUEZ, A. Y PARÍS, F. Evaluation of radial stresses in unfolding failure of composite materials. *En preparación*.
- 8. GONZÁLEZ-CANTERO, J.M.; GRACIANI, E.; PARÍS, F Y LÓPEZ-ROMANO, B. Evaluation of non-regularized stresses in the joint of composite beams with different curvatures with a series approximation based on monomial functions. *En preparación*.
- 9. MATSUNAGA, H. (2003) Interlaminar stress analysis of laminated composite and sandwich circular arches subjected to thermal/mechanical loading, *en Composite Structures* 60(3), pp. 345-358.



A model for the generation of the geometrical mesostructure of a triaxially braided composites

<u>A. García-Carpintero</u>¹, J. Xu¹, C.S. Lopes¹, C. González^{1,2}
 1. IMDEA Materials Institute, Getafe, Spain.
 2. Department of Materials Science, Polytechnic University of Madrid, Spain.

alejandro.garcia@imdea.org

ABSTRACT

In this study, a meso-scale finite element (FE) model of a single-ply triaxial braided composite is generated based on realistic unit cell dimensions and fiber bundle geometry parameters. Due the the complexity to reproduce the repetitive unit cell (RUC) geometry, a thermo-mechanical methodology has been employed. The objective is to remove the tow interpenetrations and to obtain a realistic fiber volume fraction. X-ray computer tomography and micrographs are used to determine and validate the parameters that controls the complexity of the architecture. These details are then applied in a single-ply unit cell meso-mechanical finite element model for a $0^{\circ}/+60^{\circ}/-60^{\circ}$ triaxially braided fabric infused by RTM-6 epoxy resin.

KEYWORDS: Braided composites, unit cell, meso-scale model, mechanical properties.

1. INTRODUCTION

Textile composites are kinds of composites in which the reinforcement is textile fabric and the matrix is a thermoset or thermoplastic resin and are characterized by a good balance of properties along the different orientations with respect to the angle-ply unidirectional laminates. Also they are easier to handle, have better drapability and lower manufacturing costs compared with traditional unidirectional laminates. These composites are often used in a large range of applications, such as the aeronautical and automotive industry, due to their high strength to weight ratio and high resistance to corrosion and abrasion [1]. However, they are not in the same state of development as unidirectional composites because there are not sufficient constitutive equations to describe their behaviour because the architecture of a textile composite is complex, and therefore the parameters controlling its mechanical properties are numerous [2]. This necessitates development of analytical and numerical models to predict the mechanical properties of textile composites.

A single layer of a 2-D braid consists of either two or three intertwined yarns. The braided yarns follow the $+\phi$ and $-\phi$ angle direction while interlacing in the desired pattern. The advantage of 2-D triaxial braids in comparison to other 2D braids is that the in-plane properties are improved by adding the axial yarns that follows the longitudinal



direction and are inserted between the braider yarns [3]. An architecture comparison between a 2x2 biaxial and 2x2 triaxial preforms is illustrated in Figure 1.



Fig. 1. 2x2 Two-dimensional biaxial (left) and triaxial (right) braided fabric preforms. The geometry models were generated using TexGEN.

As can be seen from Figure 1, the ideal geometry becomes more complex due to the addition of axial yarns into the architecture preform, therefore tow interpenetrations and low fiber volume fraction. The interpenetration most often caused by an assumption of constant cross-section shape along the middle/guide line of the yarn. Previous works to solve this problem were reported by Lomov et al. [4] in which the interpenetrating volumes are separated and the compacted back via a solution of an intermediate FE problem. The resultant configuration of yarns does not contain interpenetrations. Stig and Hallström [5] did the same, but by inflating yarn volumes which are artificially thinned. Crookston et al. [6] simply adds clearance between yarns to avoid interpenetration; this gives erroneous total fibre volume fraction to the model. Figure 2 shows some CAD geometries with interpenetrations and low fiber volume fraction (up to 40 %).



Fig. 2. Triaxial braided fabric geometry generated by a CAD software (left) and by a textile generator (right).

The overall objective of this work is to develop a numerical methodology to predict the mechanical properties of the braided composites. This necessitates a realistic representation of the mesh and a high fiber volume fraction (more than 50 %) for the unit cell. In order to obtain the relevant model input parameters several micro-mechanical experiments are being carried out. The results of the simulations will be validated with experiments at laminate level.



2. MATERIAL MANUFACTURING AND DESCRIPTION

Braided preforms are commonly manufactured over a cylindrical mandrel. In Figure 1 the \pm 60° bias yarns are visible on the surface. Portions of the 0° axial yarns that lie below the \pm 60° bias yarns can be seen in the open spaces between the bias yarns. The axial fibers were 6k flattened tows while the bias fibers were 3k flattened tows. This is a quasi-isotropic in-plane fiber architecture, so the global in-plane stiffness is expected to be the same in all directions when the region of interest includes several unit cells of the braided material. Composite panels were fabricated by placing twelve layers of the [0°/+60°/-60°] braided preform into the RTM mold with the 0° fibers aligned in the same direction. The overall fiber volume fraction measured following the norma ASTM D2584 was 54.5%.

3. MESO-STRUCTURE MODEL DEVELOPMENT

Previous researches showed several ways to analytically determine the values of the parameters that controls the shape of a realistic representation of the unit cell [7]. In order to determine experimentally the shape of the tows, the number of filaments present in the tows, local fiber volume fraction and in-plane dimensions of the yarns, an optical microscope was used to observe the cross-sections of a 12 layers triaxial braided composite specimen as shown in Figure 3.





Fig. 3. Micrograhs of the cross section of a 12 layers triaxial braided composite panel with different zoom enlargements.

Micrographs from Figure 3 are orthogonal to the direction of the axial yarns. As can be seen, axial yarns filaments have circular shape and bias yarns have elliptical shape. From the cross-section micrographs, the local fiber volume fraction of the axial and bias yarns was determined, 62 % for the axial yarns and 72 % for the bias yarns.

These inputs are used within a CAD software or a textile generator such as TexGEN or WiseTex to generate the geometry. Due to the complexity of the architecture, these methods have several problems that needs to be tackled such as low fiber volume fraction and tow interpenetrations.

The present paper introduces a procedure to overcame these problems. A virtual thermal expansion and compression over an artificially thinned geometry is applied to fill the spaces within the structure to a target strand volume fraction under contact conditions in



an explicit FE simulation. This methodology considers the realistic geometry information, the influence of fiber undulation and the fiber volume ratios in the axial and bias yarns as well as the total fiber volume fraction of the unit cell. As can be seen from Figure 2, nesting between the tows due to the resin infusion process that causes a variation of the fiber volume fraction along the panel. This effect is not being considered in the following model.

In the proposed methodology, the cross-section of the tows in this ideal geometry are scaled to delete the existent interpenetrations. The fiber bundles are all assumed to have an elliptical cross sectional shape. The ideal-scaled geometry, coupled with fiber orientation along the yarns, is imported into Abaqus 6.13-3 to be meshed with hexahedral elements (C3D8). The fiber bundles are modelled as a transversally isotropic unidirectional composite. First a thermal expansion to fill the free spaces within the unit cell and then a compression up to the ply thickness. Contact clearance of 0.05 mm between the yarns is considered during the simulation to allow for small volume elements in between (matrix). Figure 4 illustrates the displacements of the yarns before and after the virtual thermo-mechanical test.



Fig. 4. Thinned dry fabric geometry and after the thermal expansion-compression simulation.

The expanded fabric preform is divided into four orthogonal slices in order to obtain a periodically repetitive RUC. The RUC is converted into geometry and exported to a mesh-generating software such as Hypermesh, where a periodically mesh is generated within the RVE as shown in Figure 5.



Fig.5. Periodically mesh of a triaxial braided RVE



An automate methodology to define the geometry of the unit cell and its meshing has been developed. Further works needs to be completed regarding the inclusion of the matrix in the unit cell. The process shows a smoothed geometry that could avoid future problems regarding the meshing of the matrix and singularities in the incoming mechanical virtual tests.

Thermal expansion to fill the free spaces in the ideal-scaled geometry and compression showed a more realistic representation of the structure of the braided composite.

Due to the actual limitations of the single-ply model, several effects as nesting and fiber shifting are not taken into account and could affect in the overall fiber volume fraction. This could be solved considering a laminate model that can incorporate this effects.

Virtual tests of the axial and transverse tension and also shear response of a single layer coupon will be conducted using this meso-model, and their results will be compared to experimental results.

REFERENCES

- 1. HUFENBACH, W., KROLL, L., LANGKAMP, A., AND BÖHM, R. (2002). Analysis of failure and damage of braided composite structures under biaxial loading *in International symposium on Mechanics of Composites, Prag. Tschechische Republik,* pp. 61-68.
- 2. AYRANCI, C. AND CAREY, J. (2008). 2D Braided composites: a review for stiffness critical applications. *Composites Structures*, *85*, pp. 43-58.
- MASTERS, J., NAIK, R. AND MINGET, P. (1994). Effects of preform architecture modulus and strength of 2-D triaxially braided textile composites *in Mechanics of Textile Composites Symposium*, pp. 349-378.
- 4. LOMOV, S.V., IVANOV, D.S., VERPOEST, I., ZAKO, M., KURASHIKI, T., NAKAI, H. et al. (2007). Meso-FE modelling of textile composites: roadmap, dataflow and algorithms. *Composites Science Technology*, *67*, pp. 1870-1891.
- 5. STIG, F. AND HALLSTRÖM, S. (2012). A modelling framework for composites containing 3D reinforcement. *Composites Structures*, *94*, pp. 2895-2901.
- 6. CROOKSTON, J.J., KARI, S., WARRIOR, N.A., JONES, I.A. AND LONG, A.C. (2007). 3D textile composite mechanical properties prediction using automated FEA of the unit cell *in Proceedings of the sixteenth International Conference on Composite Materials, Kyoto, Japan.*, pp. 8-13.
- 7. NAIK, R. (1994). Analysis of woven and braided fabric reinforced composites. NASA Contractor Report 194930.





Modelado del comportamiento a compresión de tejidos NCF para automoción

L. Aretxabaleta, M. Baskaran, A. Aizpuru, M. Mateos, J. Aurrekoetxea. Departamento de Mecánica y Producción Industrial, Mondragon Unibertsitatea, España. laretxabaleta@mondragon.edu

RESUMEN

La industria de automoción está realizando grandes esfuerzos por reducir los costes y aumentar la productividad de los procesos de fabricación de los materiales compuestos. Si bien todavía todas las tecnologías son incipientes, parece que los procesos de vía líquida en los que existe una fase de compresión, como el *Wet Compression Moulding* o *Compression Resin Transfer Moulding*, son los que están mejor posicionados. En estos casos la preforma de fibra seca se comprime durante el proceso, por lo que resulta imprescindible conocer el comportamiento a compresión de estos materiales tanto para su selección como para optimizar el proceso de fabricación mediante herramientas de simulación.

La fuerza que actúa sobre la superficie del molde es la suma de la presión generada por la resina y la reacción generada por la compactación de la preforma. La importancia relativa de cada una de estas contribuciones depende de la viscosidad de la resina, de la preforma (tipo de fibra, mecha, tejido, contenido en fibra), de las dimensiones y geometría de la pieza y de los parámetros de compresión. Si bien la viscosidad de las resinas ha sido objeto de numerosos estudios, la respuesta mecánica de las preformas ha recibido menos atención. En tales casos, lo más habitual ha sido considerar la respuesta como un comportamiento elástico lineal; sin embargo, las publicaciones de los últimos años han demostrado que este comportamiento es viscoelástico.

En este trabajo se ha caracterizado la relajación de un tejido *Non Crimp Fabric* (NCF) de fibra de carbono de 50k sometido a compresión, y su comportamiento viscoelástico ha sido descrito mediante un modelo exponencial y otro fraccionario. El resultado muestra que el modelo fraccionario se ajusta mejor a la respuesta experimental, ya que estos modelos resultan muy útiles para describir comportamientos en los que la respuesta de un material depende de los antecedentes mecánicos a los que se ha sometido.

PALABRAS CLAVE: Compresión, preforma de fibra seca, viscoelasticidad, modelado, RTM.



1. INTRODUCCIÓN

El aligeramiento de los vehículos es uno de los aspectos a los que se les da mayor importancia en el sector de la automoción. En ese sentido, los materiales compuestos son una alternativa eficiente a los metales, y por ello la industria de la automoción está realizando grandes esfuerzos por reducir los costes y aumentar la productividad de los procesos de fabricación de estos materiales.

En cuanto al coste de las materias primas, cabe destacar la estrategia de BMW, que ha optado por aliarse con un fabricante de materia prima (SGL) montando una planta conjuntamente para la fabricación de fibra de carbono de 50k que suministre íntegramente a BMW para la fabricación de los modelos *i3* e *i8*. Las mechas de fibra pueden ser dispuestas en diferentes configuraciones (tejido, UD, etc.). Los *Non Crimp Fabrics* (NCF), en los que capas de fibra UD a diferentes orientaciones se encuentran cosidas transversalmente, facilitan la automatización de los procesos de fabricación aumentando su productividad. Además, se reduce la probabilidad de errores en la orientación de la fibra, se obtienen mejores propiedades en el plano que en un tejido (debido a que no existe ondulación en la fibra), todo ello junto con unas buenas propiedades interlaminares (por el cosido entre capas).

Debido a las altas cadencias de fabricación necesarias y el ajustado margen en el coste de fabricación, los procesos de fabricación que están mejor posicionados son los procesos por vía líquida en los que existe una fase de compresión, como el *Wet Compression Moulding* o *Compression Resin Transfer Moulding* [1]. En estos casos la preforma de fibra seca se comprime durante el proceso, por lo que resulta imprescindible conocer su comportamiento a compresión tanto para su selección como para optimizar el proceso de fabricación mediante herramientas de simulación.

La fuerza que actúa sobre la superficie del molde es la suma de la presión generada por la resina y la reacción generada por la compactación de la preforma. La importancia relativa de cada una de estas contribuciones depende de la viscosidad de la resina, de la preforma (tipo de fibra, mecha, tejido, contenido en fibra), de las dimensiones y geometría de la pieza y de los parámetros de compresión. Si bien la viscosidad de las resinas ha sido objeto de numerosos estudios, la respuesta mecánica de las preformas ha recibido menos atención. En tales casos, lo más habitual ha sido considerar la respuesta como un comportamiento elástico lineal; aunque las publicaciones de los últimos años han demostrado que este comportamiento es viscoelástico [2, 3].

El objetivo de este trabajo es modelizar la relajación de tensiones que sufre una preforma de refuerzo de fibra de carbono NCF de 50k mientras es sometida a una compactación máxima durante un tiempo determinado. Para ello se emplea un modelo exponencial clásico, y un modelo fraccionario.

2. MATERIAL Y PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Se ha empleado una preforma de dimensiones 150 mm×140 mm de un NCF de fibra de carbono de 50k ortogonal (orientado a 0°/90°), densidad 610 g/m², formado por 6 capas. Para poder comprimir la preforma de forma homogénea, se ha colocado una placa de



aluminio de dimensiones 151 mm×140 mm×3 mm sobre la misma, de manera que debido a su peso ejerce una presión de 300 Pa, asegurando una deformación inicial similar en las diferentes muestras. Para conocer la deformación inducida en las muestras, se mide el desplazamiento de la placa de aluminio en diferentes puntos mediante un LVDT y dos relojes comparadores, tal y como se muestra en la Fig. 1.



Fig. 1: Configuración del ensayo

En el estado inicial del ensayo, debido al peso de la placa de aluminio, la preforma tiene un espesor de 7 mm. A partir de este instante la preforma se compacta a 50 mm/min hasta llegar al espesor de compactación máxima, que en este caso han sido 3 y 2 mm (57% y 71% de compactación, respectivamente). El nivel de compactación máxima se mantiene durante aproximadamente 20 s, tras los cuales la preforma se vuelve a descargar a 50 mm/min. En la Fig. 2 se muestran los perfiles tipo de espesores y fuerzas que se obtienen. En la fase de compactación máxima aparece una caída de fuerza debido a una relajación de tensiones de la preforma, objeto de estudio en este trabajo.



Fig. 2: Perfiles tipo de espesor de preforma y fuerza de compactación

3. MODELO VISCOELÁSTICO FRACCIONARIO

Para caracterizar el comportamiento de una preforma sometida a un nivel de compactación constante derivado del caracter viscoelástico del material, se han utilizado modelos fraccionarios [4,5]. Estos modelos generalizan los modelos clásicos basados en



elementos elásticos (muelles lineales) y elementos viscosos (amortiguadores lineales), que modelizan el carácter elástico y puramente viscoso, respectivamente, mediante el uso de elementos de Scott-Blair de orden α . Así, para $\alpha = 0$ y $\alpha = 1$, se obtienen elementos puramente elásticos y viscosos, respectivamente. Por tanto, extendiendo los procedimientos utilizados para los modelos mecánicos clásicos, basados en muelles y amortiguadores, se propone el siguiente modelo viscoelástico estándar lineal para la relacionar la fuerza en el tiempo F(t) con el espesor e(t):

$$F(t) + \tau^{\alpha} \mathcal{D}_{t}^{\alpha} F(t) = k_{\infty} e(t) + k_{0} \mathcal{D}_{t}^{\alpha} e(t)$$

$$\tag{1}$$

donde τ , k_0 y k_{∞} son parámetros de material y D_t^{α} es el operador derivada fraccionaria de orden α con respecto al tiempo [6]. Partiendo del modelo (1), la fuerza de relajación $F_{rel}(t)$ correspondiente a una compactación constante hasta un espesor e_0 , impuesta en el instante t = 0, viene dada por la expresión:

$$F_{\rm rel}(t) = F_{\infty} + (F_0 - F_{\infty})E_{\alpha} \left[-\left(\frac{t}{\tau}\right)^{\alpha} \right], \quad t \ge 0$$
⁽²⁾

donde τ es el tiempo de relajación del material y E_{α} es la función de Mittag-Leffler de orden α [6]. Para el caso particular $\alpha = 1$, se obtendría la respuesta exponencial clásica:

$$F_{\rm rel}(t) = F_{\infty} + (F_0 - F_{\infty})e^{-t/\tau}, \quad t \ge 0$$
(3)

4. CORRELACIÓN NUMÉRICO-EXPERIMENTAL

En la Fig. 3 se muestran las curvas experimentales correspondientes a dos ensayos de compresión de la preforma. Estos ensayos consisten en comprimir las preformas, de espesor inicial de 7 mm, hasta un espesor final de 3 y 2 mm respectivamente, y mantenerlas comprimidas durante un tiempo de 20 s. Se observa una relajación de fuerzas de aproximadamente un 22% (Fig. 4 (a)) para una compactación hasta un espesor de 3 mm, y de en torno a un 7% (Fig. 4 (b)) para un espesor de 2 mm.



Fig. 3: Curvas experimentales de relajación durante la compactación a 3 y 2 mm

En las Fig. 4 (a) y (b) se muestra la correlación teórico-experimental para los dos ensayos, empleando un modelo exponencial clásico y otro fraccionario. Los valores de los parámetros de ambos modelos para cada ensayo se muestran en la Tabla 1.





Fig. 4: Correlación de las curvas de relajación para una compactación de 3 mm (a) y 2 mm (b) con un modelo exponencial y fraccionario

		F_0 [kN]	F_{∞} [kN]	τ [s]	α
Compactación	Fraccionario	2,58	1,89	1,29	0,7
e = 3 mm	Exponencial	2,46	1,95	1,66	1
Compactación	Fraccionario	58,57	53,58	2,71	0,61
e = 2 mm	Exponencial	59,19	54,68	0,83	1

Tabla 1: Valores de los parámetros de los modelos exponencial y fraccionario

Se puede afirmar que para ambos casos el modelo fraccionario representa de una manera más fiel el comportamiento del tejido sometido a compresión. Los valores F_0 y F_{∞} , representan la fuerza al comienzo de la compactación máxima y al final de la relajación, respectivamente, y ambos modelos proporcionan valores similares Sin embargo, en lo que se refiere al tiempo de relajación τ , que indica la manera en que decrece la fuerza debido a la relajación del material, el obtenido mediante el modelo fraccionario es más coherente puesto que predice una relajación más rápida para una compactación de 3mm que para 2 mm, tal y como ocurre en realidad y al contrario de lo que predice el modelo exponencial. Esto se traduciría en que para mayores tiempos de compactación máxima, el error producido por el modelo exponencial en el valor de la fuerza en el instante final de la compactación iría aumentando, como se intuye en la parte final de la gráfica de la Fig. 4 (b) correspondiente a una compactación hasta 2 mm.

En cuanto al orden de la derivada α del modelo fraccionario, se observa que para el mismo material disminuye a medida que el nivel de compactación aumenta. Esto indica que no se trata de un parámetro intrínseco del material, y que su relajación está condicionada al nivel de compactación alcanzado, o lo que es lo mismo, a las fuerzas iniciales de compresión que se ejercen sobre la preforma.

5. CONCLUSIONES

En este trabajo se ha modelizado la relajación que sufre un refuerzo NCF de fibra de Carbono de 50k cuando se somete a dos niveles de compactación: uno de un 57% (de 7 a 3 mm) y otro de un 71% (de 7 a 2 mm). La modelización se ha llevado a cabo empleando un modelo exponencial clásico, y un modelo fraccionario.



Se ha comprobado que para ambos niveles de compactación, el modelo fraccionario es capaz de predecir la relajación del material de una manera más fiel que el modelo exponencial, y los parámetros obtenidos ajustando la curva experimental con los modelos (minimizando el error) son más coherentes en el caso del modelo fraccionario.

Sin embargo, se ha comprobado que el orden de la derivada del modelo fraccionario no es constante, sino que disminuye a medida que aumenta el nivel de compactación del material. Esto indica que factores como el espesor inicial, número de capas, nivel de compactación etc. pueden afectar en la respuesta de relajación del material.

Como línea futura se plantea analizar la influencia de estos parámetros en el orden de derivación del modelo fraccionario propuesto, con el objetivo de ser capaz de disponer de una herramienta que permita predecir la relajación de preformas de diversas configuraciones, espesores y niveles de compactación, y ayudar a optimizar de esa manera los procesos de fabricación de vía líquida en los que existe una fase de compresión de la preforma.

AGRADECIMIENTOS

Los autores quieren agradecer a la Fagor Arrasate S. Coop, a la Diputación Foral de Guipúzcoa (OF 144/2014, Exp. 71/14), y al Gobierno Vasco (Programa Predoctoral de Formación de Personal Investigador No Doctor) por la ayuda prestada en la financiación de este trabajo de investigación.

REFERENCIAS

- 1. FRIEDRICH, K. Y ALJAMID, A.A., (2013). "Manufacturing aspects of advanced polymer composites for automotive applications". *Applied Composite Materials*, 20(2), pp.107–128.
- 2. SOMASHEKAR, A.A., BICKERTON, S. Y BHATTACHARYYA, D. (2006). "An experimental investigation of non-elastic deformation of fibrous reinforcements in composites manufacturing". *Composites: Part A, 37, pp. 858-867.*
- BICKERTON, S., BUNTAIN, M.J. Y SOMASHEKAR, A.A. (2003). "The viscoelastic compression behavior of liquid composite molding preforms". *Composites: Part A, 34, pp. 431-444.*
- 4. KOELLER, R.C. (1984). "Applications of fractional calculus to the theory of viscoelasticity". *Journal of Applied Mechanics*, 51(2), pp. 299-307.
- 5. MAINARDI, F. (2010) "Fractional Calculus and Waves in Linear Viscoelasticity". Imperial College Press-World Scientific, London.
- 6. PODLUBNY, I. (1999). "Fractional differential equations". Academic Press, San Diego.



Análisis de postpandeo de un panel rigidizado de material compuesto mediante técnicas de modelado multi-globallocal incluyendo daño interlaminar

J. Reinoso, A. Blázquez, F. París Grupo de Elasticidad y Resistencia de Materiales, Escuela Superior de Ingenieros, Universidad de Sevilla, España. jreinoso@us.es, abg@etsi.us.es, fparis@us.es

RESUMEN

El uso de paneles rigidizados de material compuesto ha sido incorporado en numerosas aplicaciones. En las situaciones en las que las cargas originan estados tensionales de compresión, éstas pueden producir fenómenos de pandeo local. Una vez superada la carga crítica, a lo largo de la evolución de postpandeo, el desarrollo de dichas inestabilidades puede generar la aparición de daño en el componente, causando el colapso estructural del mismo. Este trabajo presenta el análisis numérico y experimental de un panel multi-rigidizado de material compuesto hasta el colapso. El estudio numérico es llevado a cabo a través de metodologías global-local incluyendo elementos finitos cohesivos para el modelado del daño interlaminar piel-rigidizador.

PALABRAS CLAVE: Materiales compuestos, Daño interlaminar, Elementos cohesivos, Postpandeo, Paneles rigidizados, MEF, Análisis global-local

1. INTRODUCCIÓN

El aprovechamiento de la capacidad portante de los diferentes componentes empleados en aplicaciones aeronáuticas es un objetivo de especial relevancia con el fin de conseguir reducciones significativas de peso sin afectar a la integridad estructural. Este es el caso de los paneles rigidizados de material compuesto, los cuales han ido ganando paulatinamente una notable importancia en dichas aplicaciones debido a su elevada eficiencia. Uno de los principales problemas de estos paneles (debido a su elevada esbeltez) en aplicaciones que originan cargas compresivas es la aparición de abolladuras locales en la piel. El desarrollo de estas inestabilidades locales puede originar la aparición de fenómenos de daño antes del pandeo global del elemento, tales como daño intralaminares e interlaminares, los cuales pueden causar el colapso estructural del componente [1].

Actualmente, la gran mayoría de los trabajos dedicados al estudio de paneles rigidizados de material compuesto en régimen de postpandeo han centrado su análisis en diferentes procedimientos experimentales de aplicación de carga [1], el en efecto de las imperfecciones geométricas iniciales en la respuesta estructural, así como en el modelado numérico a nivel global [2]. En este contexto, un reducido número de trabajos



han sido llevados a cabo analizando los mecanismos de daño desarrollados en dichos componentes, especialmente empleando estructuras y modelos numéricos simplificados [3]. El presente trabajo presenta un análisis numérico y experimental de un panel rigidizado de material compuesto hasta el colapso. El estudio numérico se realiza empleando la metodología global-local Submodeling incluyendo elementos finitos cohesivos para el modelado del daño interlaminar piel-rigidizador [4].

2. DESCRIPCIÓN DEL PANEL Y ENSAYO EXPERIMENTAL

2.1 Descripción del panel

La Figura 1 muestra un esquema del panel cilíndrico analizado. Las caracteríscas geométricas son: longitud axial 2708 mm, radio de curvatura 1900 mm y longitud de arco 1100 mm. El sistema dispone de tres rigidizadores con sección transversal en Ω , cuyos ejes centrales están separados una distancia de 220 mm, y cuatro cuadernas, las cuales están separadas 635 mm en dirección axial. La piel y los rigidizadores están fabricados mediante láminas unidireccionales de espesor 0.184 mm, cuyas propiedades mecánicas son: $E_{11} = 154$ GPa, $E_{22} = 8.5$ GPa, $G_{12} = 4.2$ GPa, $v_{12} = 0.32$. Las secuencias de apilado correspondientes a las diferentes zonas del panel son recogidas en la Tabla 1, donde los subíndices S y \$ indican simetría y simetría excepto la lámina central, respectivamente. Los rigidizadores fueron co-pegados a la piel empleando una capa de adhesivo de 0.3 mm de espesor y cuyas propiedades mecánicas son detalladas en la Tabla 2. Las cuadernas del conjunto fueron fabricadas empleando la aleación de aluminio 2024-T42, cuyas propiedades mecánicas son: E = 2.359 GPa, v = 0.3. Las cuadernas fueron remachadas al resto del conjunto estructural.



Fig. 1. Descripción geométrica del panel rigidizado

2.2 Ensayo experimental

La Figura 2a muestra un esquema simplificado del dispositivo de experimental



empleado, el cual permite la aplicación conjunta de cargas de compresión axial y tangencial. El ensayo fue realizado mediante la aplicación de una carga uniaxial de compresión al panel bajo condiciones quasi-estáticas. El panel fue monitorizado con una serie de galgas extensométricas y un transductor de desplazamientos.



Fig. 2. (a) Esquema del dispositivo experimental. (b) Detalle de daño del panel después del colapso

El colapso del panel se produjo de forma abrupta a una carga de 848 kN. Los dispositivos de medida (galgas extensométricas) reflejaron el desarrollo de fenómenos de flexión previos al colapso, indicando la existencia de inestabilidad estructural del componente (postpandeo). La Figura 2b muestra las zonas dañadas más significativas del componente después del ensayo. En dicha representación es posible observar una combinación de mecanismos de daño interlaminar e intralaminar, los cuales causaron el colapso del panel. Especialmente notables fueron las separaciones piel-rigidizador en la zona central entre cuadernas del componente.

Tubla 11 Secucitenas de apliado de las anel entes Zonas del panen						
Región del panel	Laminado	Espesor				
Piel: zona central	[45/-45/0/90/-45/45] _s	2.208 mm				
Piel: zona de	[45/-45/0/-45/45/90/45/-45/0/45/45/90/45	8.280 mm				
refuerzo	/-45/0/-45/45/90/45/-45/0/90/0]\$					
Rigidizador	[45/-45/0/0/0/90/0]	2.576				

Tabla 1. Secuencias de apilado de las diferentes zona	s del panel.
---	--------------

Tabla	2	Duon	indada	a maaán : aaa	dal	adhaairea	Lastita	Hank			0605
I adia	4.	rrop	neuaue	s mecanicas	uei	aunesivo	Locute	-пенк	епп	y SUI	9095.

E (GPa)	v	σ_{lc} (MPa)	τ_{llc} , τ_{lllc} (MPa)	$G_{IC} (J/m^2)$	G_{IIC} (J/m ²)	
4.940	0.3	29.7	50	325	850	

3. ANÁLISIS GLOBAL-LOCAL

3.1 Análisis global mediante MEF: correlación experimental numérica

El análisis numérico del componente a nivel global mediante MEF se realizó empleando la aproximación denominada shell-solid-shell, [2], incluyendo no linealidades



geométricas. Esta técnica permite la combinación de elementos laminares (shell) y elementos sólidos de una forma eficiente con el fin de determinar las zonas críticas en las uniones piel-rigidizador, las cuales son susceptibles de ser analizadas mediante modelos locales más detallados. El modelo global constó de 93416 elementos laminares de integración reducida (S4R de Abaqus) correspondientes a la piel, los rigidizadores y las cuadernas, y 14682 elementos sólidos de integración reducida (C3D8R de Abaqus) para la capa de adhesivo. Además, la geometría nominal del panel fue perturbada mediante la combinación escalada de una serie de modos de pandeo, [1-2], modificando la posición inicial de los nodos. Este esquema de perturbación puede expresarse como:

$$x_{i} = x_{i}^{o} + \sum_{n=1}^{n=N} a_{n} u_{i}^{n}$$
(1)

donde x_i es la coordenada *i* perturbada, x_i^{o} es la coordenada *i* original del nodo, a_n son coeficientes de escalado de los modos de pandeo, u_i^n es el desplazamiento *i* correspondiente al modo *n*, y *N* es el número de modos de pandeo considerados en la perturbación. La Figura 3 muestra la correlación numérica-experimental de la evolución de la carga aplicada frente al acortamiento axial para el panel bajo estudio, observándose un ajuste adecuado hasta niveles de carga cercanas al colapso. Nótese que en dicha evolución se han destacado las diferentes cargas que caracterizan la respuesta estructural del componente: 560 kN (carga en la que los efectos de segundo orden comienzan a ser representativos), 739 kN (carga crítica de pandeo experimental), 848 kN (carga de colapso).



Fig. 3. Evolución carga-acortamiento: correlación experimental-numérica (global)

3.2 Análisis local: daño interlaminar

El análisis global mediante la técnica shell-solid-shell permitió la identificación de las zonas críticas del panel, las cuales fueron identificadas con la región central del mismo entre las cuadernas. El análisis local de estas regiones siguió las directrices fundamentales recogidas en [4] mediante la técnica global-local Submodeling. En particular, en esta aplicación, se llevó a cabo la generación de tres modelos locales (los



cuales no se solapan entre sí) de la región central del panel: L1, L2 y L3 véase su definición en la Figura 4. Estos modelos locales incluyen las respectivas porciones de piel, rigidizador y capa de adhesivo. La definición geométrica de los mismos fue realizada empleando entidades geométricas sólidas tridimensionales, y discretizadas con elementos continuos de primer orden. El fallo interlaminar piel-rigidizador fue modelado mediante la inserción de elementos cohesivos siguiendo una ley de degradación lineal (Tabla 2), excepto en las zonas que delimitan los modelos locales. Las características de las mallas de elementos finitos de cada uno de los modelos locales son recogidas en la Tabla 3.



Fig. 4. Definición de los modelos locales

La Figura 5 muestra los resultados numéricos obtenidos referidos al daño interlaminar para cada uno de los modelos locales a diferentes niveles de carga (700, 750, 800 y 850 kN). Estas representaciones estimaron la iniciación del despegue piel-rigidizador para el modelo L1 alrededor de 700 kN, mientras que la capa de adhesivo para los modelos L2 y L3 permanecen casi intactas. Para cargas más elevadas, los resultados numéricos predicen el desarrollo de dicho daño interlaminar especialmente para el modelo L1, estimándose el agotamiento de dicha unión. Estas estimaciones presentan un ajuste satisfactorio en comparación con los resultados experimentales, en los cuales se observó que el colapso estructural del panel fue principalmente causado por el fallo de la zona correspondiente al modelo local L1.

Componente	N. Elementos	N. nodos	Tipología	GDL
Piel	113664	143920	C3D8R	431760
Rigidizador	120064	139808	C3D8R	419424
Adhesivo (Cohesivo)	94200	-	COH3D8	-
Adhesivo (Elástico)	8000	-	C3D8R	-

Tabla 3. Características de las mallas de los modelos locales.

3. CONCLUSIONES

En esta publicación se presenta un resumen del estudio numérico y experimental de un panel rigidizado en régimen de postpandeo sometido a carga uniaxial de compresión. El



colapso del panel se produjo de forma repentina, originándose notables fallos interlaminares en la unión piel-rigidizador en la zona central del mismo. Este mecanismo de daño ha sido modelado numéricamente mediante la metodología global-local Submodeling empleando elementos cohesivos. La comparación de las predicciones numéricas obtenidas con las evidencias experimentales ha puesto de manifiesto el elevado nivel de representatividad de las simulaciones realizadas.



Fig. 5. Estimación de daño interlaminar en los modelos locales

AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecen el apoyo del Ministerio de Economía y Competitividad (DPI2012-37187) y a la Junta de Andalucía (Proyecto de Excelencia TEP-7093).

REFERENCIAS

- 1. REINOSO J, BLÁZQUEZ A, PARÍS F, CAÑAS J. Postbuckling behaviour of a pressurized stiffened composite panel. Part I: Experimental analysis. *Compos Struct.* 2012, 94:1533-1543.
- 2. REINOSO J. BLÁZQUEZ, A., PARÍS, F., CAÑAS, J., Postbuckling behaviour of a pressurized stiffened composite panel Part II: Effect of the geometrical imperfections. *Composite Structures*, 94:1544-1554, 2012.
- 3. VESCOVINI R, BISAGNI C. Single-mode solution for post-buckling analysis of composite panels with elastic restraints loaded in compression. *Compos: Part B* 2012; 43(3):1247–58.
- 4. REINOSO J, BLÁZQUEZ A, ESTEFANI A, PARÍS F, CAÑAS J, ARÉVALO E, CRUZ, F. Experimental and three-dimensional global-local finite element analysis of a composite component including degradation process at the interface. *Compos Part B: Eng 2012; 43(4):1929–42.*


Stress analysis of finite anisotropic plates with cutouts under displacement boundary conditions

D. Pastorino¹, A. Blázquez², B. López¹, E. Correa², F. París², A. Montes³ ¹Advanced Materials Department, FIDAMC, Getafe (Madrid), Spain. ²Group of Elasticity and Strength of Materials, ESI, University of Seville, Spain. ³Airbus Operations, Getafe (Madrid), Spain

ABSTRACT

The aim of this article is to provide an analytical tool to estimate the stress concentration in anisotropic plates weakened by a circular or elliptical hole; it is achieved by developing Lekhnitskii formalism in order to allow finite boundary effects to be added (original formulation considers infinite plates). Only membrane problem is herein considered, particularly when prescribed displacements are applied at external boundaries, which could simulate boundary conditions of a manhole structure between wing spars. A boundary collocation method in conjunction with a least squares approach is used to solve the problem.

KEYWORDS: Analytical procedure, cutout, open-hole, stress concentration, composite structures, anisotropic plates

1. INTRODUCTION

Composite structures are widely used in aeronautical industry, mostly due to the lightweight requirements of this sector. It is common to have structures of aircrafts weakened by cutouts due to maintenance and accessibility requirements. For instance, the so-called manholes are cutouts in the structure which provide human access to internal systems or structures. Cutouts are commonly circular or elliptical and cause a stress concentration around them, which have to be quantified for a safe design of the structure.

Commercial FE software packages are useful to quantify this stress concentration. Nevertheless, this way of estimation requires to solve the problem many times (most involving remeshing) in order to satisfy the parametric studies required in the design phase. A complex variable formulation, based on *Lekhnitskii [1]* formalism for anisotropic plates, seems a better choice for a most versatile resolution that could be useful for parametric studies, since remeshing is not necessary.

The objective of present article is to develop an analytical tool (based on Lekhnitskii formalism) to estimate the stress concentration produced by cutouts in anisotropic finite plates. Only membrane forces are considered in the model, since in-plane displacements are applied at the outer boundaries.



Finite plate theories have been developed by several authors, mostly considering outer load boundary conditions. There are two main methods which can be found in literature; on one hand there is a method based on the use of Boundary Collocation Points in conjunction with the Least Squares Method, e.g.: *Lin and Ko [2], Xu et al. [3]* and *Hufenbach et al. [4]*. On the other hand, there is an energetic procedure based on the use of Minimum Total Potential Energy Theorem, e.g.: *Xiong [5]*. The Boundary Collocation Method leads to a simpler solution but is sensitive to point selection; even so this method will be used in what follows.

Methodology herein presented is implemented into mathematical software. The results obtained from the method show satisfactory agreement with respect to those obtained with FE, while reducing computational time and avoiding the need of renew the model every time that data change.

1.1 Geometry and boundary conditions

The problem herein considered is geometrically defined by the external dimensions of the rectangular plate and the open-hole geometry, as shown in Figure 1.

As mentioned before, the main interest of this article will be to apply prescribed displacements to external boundaries. Thus, the following configuration is chosen:

- The open-hole boundary is considered unloaded.
- Prescribed uniform displacements will be applied at the external boundaries, defined by \tilde{u} and \tilde{v} (Figure 1).



Fig. 1. Geometry and boundary conditions applied.

2. THEORETICAL MODEL

2.1 Lekhnitskii formalism

Lekhnitskii [1] proposed a complex variable formalism for the analytical estimation of the stress distribution near a cutout structure in infinite plates. It is based on the accomplishment of equilibrium equations by using an Airy stress function φ , i.e.:

$$N_x = \frac{\partial^2 \varphi}{\partial y^2} ; N_y = \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} ; N_{xy} = -\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x \partial y}$$
(1)



Following this formalism, the derivative $\Phi_j = \frac{\partial \varphi_j}{\partial z_j}$ is taken as main variable, where $z_j = x + \mu_j y$ and (x, y) are the coordinates. As well as μ_j are the characteristic eigenvalues of laminate, i.e. the roots of the characteristic equation:

$$a_{11}\mu^4 - a_{13}\mu^3 + (2a_{12} + a_{33})\mu^2 - 2a_{23}\mu + 2a_{22} = 0$$
 (2)

Where $a_{ij} = A_{ij}^{-1}$ are the components of the inverse of the elastic stiffness matrix for generalized plain stress. Characteristic eigenvalues are conjugated two-by-two; hence it is possible to write:

$$\Phi = 2Re\left(\sum_{j=1}^{2} \left(\Phi_{j}(z_{j})\right)\right) \tag{3}$$

The variable $\Phi_i(z_i)$ is expanded in series making use of C_{ni} unknown coefficients:

$$\Phi_{j}(z_{j}) = C_{0j} + \sum_{n=1}^{N} (C_{nj} \zeta_{j}^{-n})$$
(4)

 ζ_i is the conformal mapping of z_i ;

$$\zeta_{j} = \frac{z_{j} \pm \sqrt{z_{j}^{2} - a^{2} - b^{2} \mu_{j}^{2}}}{a - ib\mu_{j}}$$
(5)

It transforms the external region of the elliptical hole into the external region of an unitary radius circle, and it is defined below, i.e. At the hole boundary $\zeta_1 = \zeta_2 = \sigma = e^{i\psi}$. A sign selection algorithm for the square root sign could be found in *Koussios [6]*.

Load boundary conditions in Lekhnitskii formalism are developed as:

$$\mp \int_{0}^{s} Y_{n} ds = 2Re\{\Phi_{1}(z_{1}) + \Phi_{2}(z_{2})\} = \alpha_{0} + \sum_{n=1}^{N} (\alpha_{n} \sigma^{n} + \overline{\alpha}_{n} \sigma^{-n})$$
(6a)

$$\pm \int_0^s X_n ds = 2Re\{\mu_1 \Phi_1(z_1) + \mu_2 \phi_2(z_2)\} = \beta_0 + \sum_{n=1}^N \left(\beta_n \sigma^n + \overline{\beta}_n \sigma^{-n}\right)$$
(6b)

Where the right-hand side term is a Fourier series expansion that could be used when conditions are applied at the cutout boundary. Similarly for applied displacements:

$$\tilde{u} = 2Re\{p_1\Phi_1(z_1) + p_2\Phi_2(z_2)\} = \alpha_0 + \sum_{n=1}^N (\alpha_n \sigma^n + \overline{\alpha}_n \sigma^{-n})$$
(7a)

$$\tilde{v} = 2Re\{q_1\Phi_1(z_1) + q_2\phi_2(z_2)\} = \beta_0 + \sum_{n=1}^N \left(\beta_n\sigma^n + \overline{\beta}_n\sigma^{-n}\right)$$
(7b)

Where p_i and q_i are:

$$\begin{cases} p_j = a_{11}\mu_j^2 + a_{12} - a_{13}\mu_j \\ q_j = a_{12}\mu_j + \frac{a_{22}}{\mu_j} - a_{26} \end{cases}$$
(7)

2.2 Application to finite plates

The problem of finite plates is solved on the basis of Lekhnitskii formalism by introducing a new term in the expression of $\phi_i(z_i)$ presented in (4):



$$\Phi_j(z_j) = C_{0j} + \sum_{n=1}^N (C_{nj} \zeta_j^{-n} + C_{nj}^* \zeta_j^n)$$
(8)

On the basis of Lekhnitskii formalism, the actual problem could be reduced by simplifying with a set of two sub-problems, i.e.:

- 1. A finite plate without cutout, with displacement boundary conditions applied to the external boundaries equal to those applied to the original problem.
- 2. A finite plate with the cutout and undisplaced external boundaries. A load is applied to the internal contour, in such a way that the sum of the first and second problem gives the solution of the original problem.

Solution to the first sub-problem is elementary and will not be discussed. The second one is solved by substituting boundary conditions into external and internal boundaries. On the first place, conditions at internal boundary have to satisfy conditions (9). Note that $\Phi_1(z_1)$ and $\Phi_2(z_2)$ will be replaced by $h_1(\zeta_1)$ and $h_2(\zeta_2)$ respectively according to the conformal mapping presented in (5).

$$h_1(\sigma) + \bar{h}_1(\bar{\sigma}) + h_2(\sigma) + \bar{h}_2(\bar{\sigma}) = \int_0^s Y_n \, ds \tag{9a}$$

$$\mu_1 h_1(\sigma) + \bar{\mu}_1 \bar{h}_1(\bar{\sigma}) + \mu_2 h_2(\sigma) + \bar{\mu}_2 \bar{h}_2(\bar{\sigma}) = -\int_0^s X_n \, ds \tag{9b}$$

Substituting (8) into expression (9) it is easy to obtain an expression which relates $h_2(\zeta_2)$ and $h_1(\zeta_1)$. Hence, unknowns are reduced to half since C_{n2} and C_{n2}^* coefficients are related to C_{n1} and C_{n1}^* coefficients. Additional equations are needed to solve the remaining coefficients; it can be achieved by collocation of points at the external boundaries, where null displacement conditions must be satisfied:

$$p_1 h_1(\zeta_1) + \bar{p}_1 \bar{h}_1(\bar{\zeta}_1) + p_2 h_2(\zeta_2) + \bar{p}_2 \bar{h}_2(\bar{\zeta}_2) = 0$$
(10a)

$$q_1 h_1(\zeta_1) + \bar{q}_1 \bar{h}_1(\bar{\zeta_1}) + q_2 h_2(\zeta_2) + \bar{q}_2 \bar{h}_2(\bar{\zeta_2}) = 0$$
(10b)

For each collocation point a set of two equations is obtained. Hence, at least 2N + 1 points are required to solve real and imaginary parts of remaining coefficients. A linear system of equations will be obtained, which is solved by the least squares method.

3. RESULTS AND COMPARISON

The methodology presented above is applied to a particular case in order to be able to validate it by comparing with respect to a FE analysis. Considered material is AS4/8552, its properties as well as boundary conditions and geometry are found in Table 1 and 2 respectively.

Fiber percentage		tage	age Thickness (mm)		E IC	
0%	±45%	90%	Thickness (mm)	L ₁₁ /L ₂₂	L_{11}/G_{12}	v_{12}
25	60	15	23.92	15.55	30.1	0.3

Table 1. Tested composite properties.



Table 2. Geometry and boundary conditions.						
L(m)	W(m)	<i>a</i> (m)	<i>b</i> (m)	$\tilde{u}(mm)$	$\tilde{v}(mm)$	
1.5	1.2	0.3	0.2	2	0	

Present methodology results are compared against FE results. Resultant forces (throughthickness stress) and displacements at the cutout boundary are shown in Figure 2 and 3 respectively. A great agreement between analytical and finite element model is observed, since relative errors of maximum values remain below 3 per cent (see Table 3). The approximation order N for the calculus has been taken equal to 10. And 40 collocation points have been used.



Fig. 2. Resultant forces comparison of the present methodology with respect to FE results



Fig. 3. Displacements comparison of the present methodology with respect to FE results Table 2 Desults companies

Table 5. Results comparison.						
Resultant Force	Max. Present (MPa·m)	Max. FE (MPa·m)	Relative Error (%)			
N_x	6.074	6.129	0.93			
N_{y}	2.111	2.167	2.69			
N_{xy}	2.428	2.451	0.93			

3. SUMMARY AND CONCLUSIONS

An analytical method for the estimation of stress field of finite anisotropic plates with cutouts under uniform displacement boundary conditions has been presented.



Once the program is implemented, it could be executed on a standard PC leading to accurate results which are obtained in a few seconds ($\sim 2 sec$). Results have shown excellent agreement with respect to finite element analysis, with the main benefit of having a simplified method for stress estimation, which could be easily repeated with different data for iterative design.

Further developments of the present methodology should be made to take into account more complex loading cases, such as mixed boundary conditions or complicated displacement distributions at the external edges. Similarly, bending problem of finite plates could be developed following *Lekhnitskii* [1] formalism for bending plates.

ACKNOWLEDGEMENTS

Authors wish to express their gratitude to the funding through DPI2012-37187 of Ministerio de Economía y Competitividad de España.

REFERENCES

- 1. LEKHNITSKII, S.G. (1968). Anisotropic Plates. Gordon and Breach Science Publishers.
- 2. LIN, C.C. AND KO C.C (1988). Stress and strength analysis of finite composite laminates with elliptical holes. *Journal of Composite Materials, 22(4), pp. 804–810.*
- 3. XU, X.W.; SUN, L, AND FAN, X (1995). The stress concentration of finite composite laminates with elliptical hole. *Computers & Structures*, 57(1), pp. 29–34.
- HUFENBACH, W.; GRUBER, B.; GOTTWALD, R.; LEPPER, M. AND ZHOU B. (2010). Analytical and experimental analysis of stress concentration in notched multilayered composites with finite outer boundaries. *Mechanics of Composite Materials*, 46(5):531–538.
- 5. XIONG, Y. (1996). An analytical method for failure prediction of multi-fastener composite joints. *International Journal of Solids and Structures*, 33(29), pp. 4395–4409.
- 6. KOUSSIOS, S (2008). Sign selection strategies. *American Society for Composites*, 1:289–307.



Hysteretic transverse shear behaviour of fibre-reinforced woven composites

M. Mateos^{1, 2}, L. Aretxabaleta¹, L. Gornet², P. Rozycki²

- 1. Departamento de Mecánica y Producción Industrial, Mondragón Unibertsitatea, España.
- 2. Institut de Recherche en Génie Civil et Mécanique (GeM) UMR CNRS 6183, Ecole Centrale de Nantes, France. mmateos@mondragon.edu

ABSTRACT

This work deals with the behaviour modelling of a carbon fibre reinforced woven composite which includes both in-ply damage and hysteresis under shear loading at different strain rates. Transverse damage is described by means of continuum damage mechanics under the formalism of the thermodynamics of irreversible processes and hysteresis under in-plane shear modelling is achieved by a fractional derivative constitutive law. The main advantage of fractional models is the need of a very few number of parameters for the material characterisation and their ability to deal with phenomena which are history- dependent, such as hysteretic phenomena.

The model parameters have been obtained by error minimisation between the model's results and the experimental ones for a reference velocity. Once the parameters have been identified for the reference velocity, the ability to reproduce the results has been tested for the other velocities using the parameters for the reference test. It has been shown that the model is able to reproduce the damage and hysteretic behaviour of the material at different strain rates from the identification achieved for the reference velocity and with the use of only three model parameters.

Keywords: Hysteresis, strain rate, fibre reinforced woven composites, damage mechanics, fractional models.

1. INTRODUCTION

Over the last years composite materials have become essential in applications in which significant stiffness combined with lightweight are needed. However, the main drawback of composites is the fragility and the degradation they exhibit which drastically reduce their resistance. Knowledge of their behaviour until rupture is therefore necessary in order to optimise the structures made of these materials.

Carbon fibre reinforced composite materials have long been studied. Their orthotropic elastic behaviour is well understood and important work has been done on the understanding and modelling of damage by analysis at the mesoscale of the elementary ply [1-4]. Interest is centred here on the hysteretic shear behaviour of these materials



together with its coupling with damage mechanics and strain rate effects. Hysteretic shear behaviour will be accounted for by the use of fractional models. However, the use of fractional models is not new. So far, for instance, they have been successfully been used to model hysteretic behaviour shown by the variation in electrical resistances with strain in conductive polymers [5] and polymer viscoelastic behaviour [6]. The main advantage of fractional models is the need of a very few number of parameters for the material characterisation and their ability to deal with phenomena which are history-dependent, such as hysteretic phenomena.

The aim of this analysis is, on the one hand, to develop a model which includes both damage phenomena and irreversible strain, together with hysteretic behaviour and, on the other hand, to test the ability of fractional models to account for shear strain rate effects on the hysteretic shear behaviour.

2. EXPERIMENTAL SHEAR TESTS

The composite material consists of a SiComin SR 8100 epoxy resin together with a SD 8822 slow hardener and a Hexcel HexForce ® 43199 balanced carbon fibre plain woven fabric.

Uniaxial tensile tests on $[45]_8$ laminates induce in-plane shear on the elementary layers of the laminate. The cyclic tensile tests on $[45]_8$ samples have been performed following ASTM D3518 standard [7] in an Instron 3369 universal test machine at 5 mm/min (v5) and 50 mm/min (v50) load velocities.

The $\sigma_{12} - \varepsilon_{12}$ stress-strain curves obtained from the experimental tests for v5 and v50 in figs. 1a and 1b.



Fig. 1a. In-shear stress relation at v5

Fig. 1b. In-shear stress relation at v50

The existence of shear irreversible strains ε_{12}^{i} , hysteresis loops resulting from the load and unload sequences and the presence of damage at global scale, characterised by the progressive decrease of the material stiffness [1] can be observed. All these aspects will be taken into account in the development of the behaviour model.



3. THEORETICAL MODELLING

The mesoscopic model is developed by using a continuum mechanics formulation under the framework of the thermodynamics of irreversible processes [8]. Assuming thermal phenomena to be negligible, a plane-stress state is considered in which only small strains are taking into account [9].

3.1 Shear behaviour law

The model is applied to a composite ply under shear loading conditions, which is considered to be an orthotropic viscoelastic damaging material whose properties are degraded after loading history mainly by matrix microcracking and which takes into account irreversible shear strains. Thus, only considering shear loading conditions, the Helmholtz's free energy is [9]:

$$\rho \psi(\varepsilon_{12} - \varepsilon_{12}^{i}, d_{12}) = \frac{1}{2} 2 G_{12}^{0} (1 - d_{12}) (\varepsilon_{12} - \varepsilon_{12}^{i})^{2}$$
(1)

where G_{12}^0 and d_{12} stand for the undamaged elastic shear modulus and damage variable associated with stiffness loss, respectively. Considering the elastic strains ε_{12}^e , if the relation $\varepsilon_{12}^e = \varepsilon_{12} - \varepsilon_{12}^i$ is used, (1) yields:

$$\rho \psi(\varepsilon_{12} - \varepsilon_{12}^{i}, d_{12}) = \frac{1}{2} 2 G_{12}^{0} (1 - d_{12}) (\varepsilon_{12}^{e})^{2}$$
⁽²⁾

To account for the hysteretic behaviour observed in experimental tests (figs. 1a and 1b) and considering the existence of clockwise hysteresis loops, a fractional model [9] consisted of fractional derivatives and not fractional integrals is chosen [2,5]. The presence of interfacial fibre-matrix debondings and slipping size change is taken into account with the internal damage variable d_{12}^v , similar to the one proposed by Hild et al. [10]. Hence, the following non-standard model for the Cauchy's shear stress σ_{12} is proposed, together with the thermodynamic force Y_{12} , associated to the shear damage variable d_{12} :

$$\begin{cases} \sigma_{12} = \rho \frac{\partial \psi}{\partial \varepsilon_{12}} + \sigma_{12}^{v} = 2G_{12}^{0}(1 - d_{12})\varepsilon_{12}^{e} + \sum_{k=1}^{p} 2G_{k}^{0}(1 - d_{12}^{v})D_{t}^{\alpha_{k}}\varepsilon_{12}^{e} \end{cases}$$
(3)

$$Y_{12} = -\rho \frac{\partial \psi}{\partial d_{12}} = 2G_{12}^0 (\varepsilon_{12}^e)^2$$
(4)

where G_k^0 are material parameters and $D_t^{\alpha_k}$ is the fractional time derivative of order α_k , $0 \le \alpha_k \le 1$ with $k \in [1, ..., p]$. Denoting $G_k^v = G_k^0 (1 - d_{12}^v)$, the dissipation Φ is:

$$\Phi = \sum_{k=1}^{p} 2G_{k}^{v} (D_{t}^{\alpha_{k}} \varepsilon_{12}^{e}) \dot{\varepsilon}_{12}^{e} + Y_{12} \dot{d}_{12}$$
(5)

The dissipation must be positive in order to fulfil the Clausius-Duhem inequality.

3.2 Model parameters identification

The identification procedure consists in determining, by means of experimental data, the values of the parameters appearing in the constitutive relations of the model [1-3]. In order to test the ability of the fractional model to deal with strain rate effects, the



parameters identification have been only performed on the lowest (reference) velocity, namely v5. Then, the parameters obtained for the reference velocity have been applied to the highest velocity (v50) to obtain its corresponding constitutive law.

3.3 Experimental evolution laws

From the experimental stress-strain curves (fig. 1a), the irreversible shear strain and shear damage variable evolution laws may be obtained for each loop by following the same procedure as in [2]. As experimental identification data is available, the evolution laws have been redefined as functions of the thermodynamic force Y_{12} . For the shear damage, the following logarithmic form was found to be a good approach:

$$d_{12} = a_{12} \left\langle \ln \overline{Y}_{12} - \ln \sqrt{Y_{12}^0} \right\rangle_+ \quad \text{if } d_{12} < 1 \text{ and } \overline{Y}_{12} < Y_{12}^c \tag{6}$$

where $\langle \rangle_{+}$ is the Macaulay bracket, a_{12} is a coefficient, Y_{12}^0 is the damage initiation thermodynamic force and Y_{12}^c is the critical thermodynamic force. For the irreversible strain an exponential form seemed to be a proper form. Figs. 2a and 2b show the damage variable and irreversible strain evolution master curves, respectively.



Fig. 2a. Shear damage evolution law



3.4 Fractional model

Fractional calculus allows defining the derivative and integral of generalised order (for more details see [9, 11]), which can evaluated numerically at any time *t* by using several numerical algorithms [6, 9, 11]. Using the L1-algorithm, the expression obtained is:

$$D_{t}^{\alpha} \varepsilon_{12}^{e}(t) = \frac{(t/N)^{-\alpha}}{\Gamma(2-\alpha)} \left[\frac{1-\alpha}{N^{\alpha}} \varepsilon_{12}^{e}(0) + \sum_{j=0}^{N-1} \left[\varepsilon_{12}^{e} \left(t - j \frac{t}{N} \right) - \varepsilon_{12}^{e} \left(t - (j+1) \frac{t}{N} \right) \right] [(j+1)^{1-\alpha} - j^{1-\alpha}] \right]$$
(7)

where Γ is the Euler's Gamma function [10] and N the number of evaluation points.

The following numerical model has been used:

$$\sigma_{12}(t) = 2G_{12}^{0}(1 - d_{12})\varepsilon_{12}^{e}(t) + \sum_{k=1}^{p} 2G_{k}^{v} D_{t}^{\alpha_{k}} \varepsilon_{12}^{e}(t)$$
(8)

The unknowns of the model, namely G_{12}^0 , G_k^v and α_k have been determined from an optimisation problem to minimise the error between experimental and numerical data.



4. RESULTS

For the optimisation problem, only one derivative order has been retained (p = 1), therefore only 3 material parameters, G_{12}^0 , G_1^v and α_1 , have been determined. The experimental and numerical comparison for v5 is presented in fig. 3.



Fig. 3. Stress-strain relation for the third loop for v5

The results show the model's ability to reproduce the clockwise hysteresis loops. Furthermore, the values for the damage parameters are consistent with the ones obtained experimentally with the maximum root-mean-square error being 3.6%.

In order to test the ability of the model to deal with strain rate effects, the model parameters' values identified for the reference velocity v5 have been retained and applied to the strain cycle imposed for v50. In this way, the new values for the stress corresponding to v50 may be evaluated. The results are presented in fig 4.



Fig. 4. Identified stress-strain relation for the third loop for v50

From the results a fairly good correlation is observed, with a root-mean-square error of around 5%, thus showing the ability of the proposed model to deal with strain rate effects, at least for the strain rates within the low-velocity range analysed.



5. CONCLUSIONS

A three parameter fractional model has been developed for a carbon fibre reinforced woven composite, which includes both intra-ply damage and hysteresis under shear loadings. The construction of the model is based on the thermodynamics framework of irreversible processes, continuum damage mechanics and the use of fractional calculus in order to reproduce the hysteretic behaviour.

The model's ability to account for the clockwise hysteresis loops has been shown for two different strain rates without modifying the fractional model construction developed for quasi-static conditions, at least for the strain rate range evaluated. This suggests the suitability of fractional models to model the damage and hysteretic behaviour of composite materials subjected to different strain rates.

REFERENCES

- 1. LADEVÈZE P, LE DANTEC E. (1992). "Damage modelling of the elementary ply for laminated composites". *Composites Science and Technology*, 43, pp. 257-267.
- MATEOS, M, GORNET, L, ZABALA, H, ARETXABALETA, L, ROZYCKI, P. (2012). "Hysteretic behaviour of fibre-reinforced composites". Proceedings of ECCM15, Venice, Italy.
- MARGUET, S., ROZYCKI, P., GORNET, L. (2007). "A rate dependent constitutive model for carbon-fiber reinforced plastic woven fabrics". *Mechanics of Advanced Materials and Structures*, 14, pp. 619-631.
- 4. JOHNSON, A.F., PICKETT, A.K., ROZYCKI, P. (2001) "Computational methods for predicting impact damage in composite structures". *Composites Science and Technology*, 61, pp. 2183-2192.
- SUNNY, M. R, M., KAPANIA R. K. MOFFIT, R. D., MISHRA, M., GOULBOUME, N. (2010). "A modified fractional calculus approach to model hysteresis". J. of Applied Mechanics, 77, pp. 0310041-0310048.
- MATEOS, M., IZQUIERDO, M., ZABALA, H., CORTÉS, F., ARETXABALETA, L., SARRIONANDIA, M.A.. (2011). "Characterisation of impact-indentation behaviour of polymeric materials by fractional models". Proceedings of *Encuentro del GEF XXVIII*, Gijón, Spain.
- 7. ASTM D3518 (2013). "Standard test method for in-plane shear response of polymer matrix composite materials by tensile test of a $\pm 45^{\circ}$ laminate".
- 8. LEMAITRE, J., CHABOCHE, J. L., BENALLAL, A., DESMORAT, R. (2009). "Mécanique des matériaux solides". Dunod.
- 9. MATEOS, M. (2014). "Hysteretic and damage behaviour modelling of composite materials by fractional operators". PhD thesis, Ecole Centrale de Nantes.
- 10. HILD, F., BURR, A. and LECKIE F. (1996). A. "Matrix cracking and debonding of ceramic-matrix composites". *International Journal of Solids and Structures*, 8:1209–1220.
- 11. OLDHAM, K. B., SPANIER, J. (1974). "The fractional calculus". Academic Press, Mineola.



Thermo-mechanical homogenization of composite materials

S. Zaghi¹, X Martínez², R. Rossi³, S. Oller³

Centro Internacional de Métodos Numéricos en Ingeniería (CIMNE), Barcelona
 Dep. Ciencia y Tecnología Náuticas, Univ. Politécnica de Catalunya (UPC) – CIMNE
 Dep. Resistencia de Materiales y Estructuras en la Ingeniería. UPC – CIMNE

ABSTRACT

The increased complexity of the materials used for thermo-mechanical applications implies the need of taking into account the microstructure and assessing its behavior. This paper proposes an extension of classical first-order computational homogenization to involve thermo-mechanical effects. The formulation used considers as fully coupled the two physics of the problem, firstly determining the thermal parameters and then considering thermal effects onto the mechanical behavior. The work is completed by benchmark tests to assess the behavior of the new model.

KEYWORDS: First-Order Computational Multiscale Homogenization, Representative Volume Element (RVE), Finite Element Method (FEM)

1. INTRODUCTION

The development of thermo-mechanical homogenization is particularly important since many applications, as aerospace and energy production fields, require this technology. Some examples are heat exchangers or solar space installations, where the thermal effects are not negligible. For instance, space solar panels are made by sandwich composite structure where each layer is composed by different type of material with different thermal properties. The thermal variation during night and day induces strong thermal gradients, therefore the cyclic thermal variation may produce delamination between the layers. As an alternative example, heat exchangers are commonly made by a series of pipes delivering fluid, liquid or a gas. Commonly these pipes are made by steel with a ceramic protective coating. This coating is very important for the correct behavior of the heat exchanger. The best approach for studying its microstructure is the multiscale method that could reproduce the real thermo-mechanical state of this ceramic coating.

The use of multiscale methods for the analysis of composite materials has increased in the last years. At the same time, the microstructure complexity of the composite studied [1,2] has increased as well. The development of several techniques of multiscale homogenization has the aim of determining the effective thermo-mechanical properties of complex materials [3,4,5]. The differences among these techniques are related to the



coupling between the two physics. The strategy proposed in this paper is a fully coupled thermo-mechanical method, as in [6], that was able to solve a non-linear and temperature dependent thermo-mechanical material response at the micro-scale level and then to transmit this information to the macro-scale.

2. FORMULATION

This section summarizes the main concepts and basic equations of classical first-order thermo-mechanical computational homogenization. Standard first-order continuum theory was assumed at both scales. We also assumed static cases, linear elasticity and small displacement conditions. We have used as subscript, for distinguishing the two scales, respectively " μ " for the micro domain and "m" for the macro domain.

The proposed algorithm can be defined by three main phases, as we can see in the Figure 1. We consider an equivalent homogeneous medium at the macro-scale. The first step is the Macro to Micro transition, where the macroscopic strain at any point of the macroscopic mesh, is transferred to the micro-scale. Then, the analysis of the thermal and mechanical micro-scale Boundary Value Problem (BVP) can be performed. Finally, the macro-scale parameters were obtained through homogenization procedures during the Micro to Macro transition step.



Fig. 1. Work-flow of thermo-mechanical computational homogenization

2.1 Macro to Micro transition

At the macro level, the starting point for a kinematically based computational homogenization method is the assumption that the mechanical strain ε_m , at each point x_m and at a certain instant t, can be obtained as the volume average of the microscopic mechanical strain field ε_{μ} defined at each point x_{μ} of the micro-scale domain Ω_{μ} and at the same instant t as

$$\varepsilon_m(x_m,t) = \frac{1}{\nu_\mu} \int_{\Omega_\mu} \varepsilon_\mu(x_\mu,t) dV \tag{1}$$

the microscopic strain field could can be expressed as the symmetric gradient of the microscopic displacement field u_{μ}

$$\varepsilon_m(x_m, t) = \frac{1}{\nu_\mu} \int_{\Omega_\mu} \nabla^s u_\mu dV \tag{2}$$

In the same way we can define the macro temperature gradient $\nabla \theta_m$, at each point x_m and at each instant t, as the volume average of the microscopic temperature gradient $\nabla \theta_{\mu}$ defined at each point x_{μ} of the micro-scale domain and at each instant t



$$\nabla \theta_m(x_m, t) = \frac{1}{\nu_\mu} \int_{\Omega_\mu} \nabla \theta_\mu(x_\mu, t) dV$$
(3)

Without loss of generality we can decompose the micro-scale displacement and temperature as

$$u_{\mu}(x_{\mu},t) = \varepsilon_{m}(x_{m},t) \cdot (x_{\mu} - x_{g}) + \bar{u}_{\mu}(x_{\mu},t)$$
(4)

$$\theta_{\mu}(x_{\mu},t) = \theta_{m}(x_{m},t) + \nabla \theta_{m}(x_{m},t) \cdot (x_{\mu} - x_{g}) + \theta_{\mu}(x_{\mu},t)$$
(5)

where $\bar{u}_{\mu}(x_{\mu})$ and $\bar{\theta}_{\mu}(x_{\mu})$ are respectively the displacements and the temperature fluctuations with respect to the average fields and x_g (the centroid of the micro-scale). We also define periodic boundary conditions to be applied on the RVE displacements

and temperature fluctuations field

$$\bar{u}_{\mu}(x_{\mu}^{+},t) = \bar{u}_{\mu}(x_{\mu}^{-},t) \forall pair\left\{x_{\mu}^{+},x_{\mu}^{-}\right\} \in \partial\Omega_{\mu}$$
(6)

$$\bar{\vartheta}_{\mu}(x_{\mu}^{+},t) = \bar{\vartheta}_{\mu}(x_{\mu}^{-},t) \forall pair\left\{x_{\mu}^{+},x_{\mu}^{-}\right\} \in \partial\Omega_{\mu}$$

$$\tag{7}$$

being x_{μ}^{+} and x_{μ}^{-} two opposite points on the RVE boundary $\partial \Omega_{\mu}$.

2.2 Solution of the thermal micro-scale BVP

Using the Fourier equation for heat transfer, the equilibrium of the micro-scale was achieved when the following condition is verified

$$\nabla \theta_m \cdot q_m = \frac{1}{\nu_\mu} \int_{\Omega_\mu} \nabla \theta_\mu \cdot q_\mu dV \tag{8}$$

taking k_i as a component of conductivity matrix and q_i as a component of heat flux vector. We can defined q_i as

$$q_i = -\boldsymbol{k}_i \frac{\partial \theta}{\partial i} \text{ with } (i = x, y, z)$$
(9)

2.3 Solution of the mechanical micro-scale BVP

For the mechanical phase, the Hill-Mendel Principle of Macro-Homogeneity [7,8] establishes that the macroscopic stress power, product of macro stress tensor σ_m and the macro strain rate $\dot{\varepsilon}_m$, must be equal to the microscopic stress power over the RVE averaged on the volume domain. Hence:

$$\sigma_m: \dot{\varepsilon}_m = \frac{1}{\nu_\mu} \int_{\Omega_\mu} \sigma_\mu: \dot{\varepsilon}_\mu dV \tag{10}$$

In order to obtain the strain field for the thermo-mechanical homogenization we need to add the contribution from the equilibrium of thermal RVE:

$$\varepsilon_{\mu,thermal} = \alpha(\theta_{\mu} - \theta_{amb}) \tag{11}$$

where α is the coefficient of thermal expansion, $\varepsilon_{\mu,thermal}$ is the thermal strain contribution and θ_{amb} is the ambient temperature. Thus, the total micro-scale strain can be obtained adding the mechanical strain part $\varepsilon_{\mu,mechanical}$

$$\varepsilon_{\mu} = \varepsilon_{\mu,mechanical} + \varepsilon_{\mu,thermal} \tag{12}$$

2.4 Micro to Macro transition

Following the achievement of the BVP for each physics, homogenized macroscopic stress tensor and macroscopic heat flux vector, we can also obtain the homogenized tangent operator and the macroscopic conductivity matrix.

The homogenized macroscopic stress tensor can be obtained as the microscopic stress field of the RVE averaged on the volume as

$$\sigma_m = \frac{1}{v_\mu} \int_{\Omega_\mu} \sigma_\mu(x_\mu, t) dV \tag{13}$$



Similarly, even the homogenized macroscopic heat flux vector q_m can be evaluated in the same way through the microscopic heat flux vector of the RVE:

$$q_m = \frac{1}{\nu_\mu} \int_{\Omega_\mu} q_\mu (x_\mu, t) dV \tag{14}$$

3. IMPLEMENTATION

The implementation of this formulation was based on the splitting of the homogenized problem into two sub-problems that are, every each time increment, uncoupled.

Like classical first order homogenization we assumed that at each integration point of the element of the macro-scale there was an associated RVE, in that case one for each physic. See [9,10] for the definition of the correct size of the RVE.

In this way, the first sub-problem was the thermal one and at this step the mechanical part was suspended. Then, the linear system of equations for the heat transfer was solved and the mechanical part was updated providing the true actual temperature. Sequent the thermal problem was stopped for solving the mechanical equilibrium, thus the stress tensor and the flux vector were found and the thermal part was updated.

The analysis has been performed using Kratos Multiphysics [11,12], a free open-source framework for the development of multidisciplinary solvers, developed at CIMNE, while pre and post-processing have been performed using GiD [13], also developed at CIMNE.

4. VALIDATION AND EXAMPLES

3.1 Benchmark

An analytical benchmark has been studied in order to validate the proposed formulation. The macro-scale geometry was a 2D beam (3000[mm] x 1000[mm]) and the micro-scale was a square of 1[mm] x 1[mm], 1.0e3 times smaller than the macro-scale. The structure was subjected to positive thermal load θ^+ in the upper-side and negative thermal-load θ^- in the down-side. Using a linear-elastic material for the micro-scale, the expected displacement, temperature and the stress/strain distribution were exactly the same as the analytical results. In order to resolve flexional problems with quadrilateral elements we have used a small displacement element modified by Simo, see[14]. After the multiscale analysis, a Direct Numerical Simulation (DNS) was performed with the purpose of verifying once again the formulation. We have also considered a granular geometry, as in Figure 2, for the micro-scale with two materials. An isotropic damage constitutive law was used imposing between the Coefficients of thermal Expansion (CTE), of the two materials, a ratio = 100 in order to appreciate the effective temperature dependent mechanical properties.



Fig. 2. (a) Temperature distribution on macro-scale, (b) Cauchy Stress in x direction, (c) damage distribution on micro-scale



From Figure 2 we can see how only the application of a thermal gradient can induce a mechanical reaction. In this case we can also see how the material having lower CTE (the blue one in Figure 2) shows a lower strain and it has not been damaged. The damage's distribution of the second material has been caused also by the constriction of the first undamaged material.

3.2 Pipe Section Analysis

As real structure simulation, we have decided to consider a pipe cross-section subjected to radial extended thermal load. The purpose of this analysis was the behavior assessment of an heat exchanger's pipe by means of the proposed simulation method. The macro-scale was made by ceramic material and the micro-scale was assumed as 1x1 cubes, with pholiedra volumes, composed by two materials (MAT_1: ρ =3200(kg/m³), E=410(GPa), v=0.14, K=125(W/mK), σ_y =460(MPa), CTE=4.5e⁻⁶; MAT_2: ρ =2300(kg/m³), E=150(GPa), v=0.22, K=50(W/mK), σ_y =100(MPa), CTE =4.0e⁻⁶).



Fig. 3. (a) Temperature distribution on macro-scale, (b) Cauchy Stress in xx direction, (c) gradient temperature distribution on micro-scale.

In Figure 3, where the RVEs are referred to the upper side of the ring, we can observe the preserved periodicity of the displacements in the RVE where the non-homogeneous deformations are induced from the different properties of the material that compose the RVE. It is also possible to observe the different stress distributions that were induced exclusively by thermal gradient.

3. CONCLUSIONS

Thanks to the proposed formulation we are able to establish the homogenized thermomechanical properties of a generic macro-structure and also to evaluate the micro-scale response of a granular, or also more complex, geometry. The method has been tested simulating a section of a heat exchanger's pipe under radially depending temperature distribution load. The results of the final simulation denote how the formulation is able to reproduce the expected behavior of the structure. For this reason it can be also used to perform virtual simulations in cases where the experimental ones are difficult or even impossible to be used.



ACKNOWLEDGMENT

This work has been supported by the European Research Council under the Advanced Grant: <u>ERC-2012-AdG 320815 COMP-DES-MAT</u> "Advanced tools for computational design of engineering materials". The Authors also gratefully acknowledge the NUMEX Project and ABENGOA Research for the collaboration agreement established with CIMNE.

REFERENCIES

- 1. F. OTERO, S. OLLER, X. MARTINEZ, O. SALOMÓN (2015). Numerical homogenization for composite materials analysis. Comparison with other micro mechanical formulations. *Composite Structures* 122 405–416.
- V.G. KOUZNETSOVA, M. G. D. GEERS, W. A. M. BREKELMANS (2002). Multi-scale constitutive modelling of heterogeneous materials with a gradientenhanced computational homogenization scheme, *Int. Journal for Num. Methods in Engrg.* 54 (8) 1235–1260, ISSN 1097-0207.
- 3. V.G.KOUZNETSOVA (2002). Computational homogenization for the multi-scale analysis of multi-phase materials. *Ph.D. thesis*
- 4. A.SENGUPTA, P.PAPADOPOULOS, R.TAYLOR. A Multiscale Finite –element Methos for Modeling Fully-Coupled Thermomechanical Problems in Solids. *University of California*
- 5. H.W.ZHANG ET AL (2014). Multiscale nonlinear thermoelastic analysis of heterogeneous multiphase materials with temperature-dependent properties. *Finite Element in Analysis and Design*.
- 6. I.ÖZDEMIR, W.A.M. BREKELMANS, M.G.D. GEERS (2008). FE2 computational homogenization for the thermo-mechanical analysis of heterogeneous solids. *Comput. Methods Appl.Mech. Engrg.*
- R. HILL (1965). A self-consistent mechanics of composite materials. J. Mech. Phys. Solids 13 213–222.
- 8. J. MANDEL (1971). Plasticité classique et viscoplasticité. Springer-Verlag.
- 9. J.FISH (2009). Multiscale methods: bridging the scales in science and engineering. Oxford University Press
- 10. C.HEINRICH, M.ALDRIDGE, A.S.WINEMAN, J.KIEFFER, A.M.WAAS AND K.SHAHWAN (2012). The inuence of the representative volume element (RVE) size on the homogenized response of cured fiber composites. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*.
- P. DADVAND, R. ROSSI, E. OÑATE (2010). An object-oriented environment for developing finite element codes for multi-disciplinary applications, *Archives of computational methods in engineering* 17 (3) 253–297.
- P. DADVAND, R. ROSSI, M. GIL, X. MARTORELL, J. COTELA, E. JUANPERE, S. R. IDELSOHN, E. OÑATE (2013). Migration of a generic multiphysics framework to HPC environments. *Computers & Fluids* 80 301–309.
- 13.GiD: The personal pre and post preprocessor. (2002).
- 14.J.C.SIMO, M.S.RIFAI (1990). A class of mixed assumed strain methods and the method of incompatible modes. *Int. Journal for Num. Methods in Engrg.*





Materiales compuestos con fibras o/y matrices naturales





La nanocelulosa como material potenciador de la absorción sonora

J. Alba¹, R del Rey¹ M. Delgado Aguilar², P. Mutge²

2. LEPAMAP. Universitat de Girona. Girona, España.

RESUMEN

Los avances tecnológicos en el campo de ingeniería de materiales están contribuyendo a grandes cambios en el sector de la arquitectura y la ingeniería civil. En concreto, la nanotecnología está ayudando a abrir nuevos campos en sectores como la edificación. En acústica arquitectónica recientemente se han estudiado los avances que se consiguen con combinaciones de velos de nanofibras y substratos textiles. En este trabajo se estudia los avances de lo que denominados Nanopapel: composite elaborado con refuerzo de nanofibras de celulosa. Se realizan ensayos del coeficiente de absorción en incidencia normal de combinaciones de nanopapel con distintos porcentajes de nanofibras (25%, 50%, 75%, 100%) y substratos de base fibrosa y porosa. Como substratos base también se plantean soluciones eco-sostenibles estudiando la posibilidad de utilizar poliéster reciclado, lana natural de oveja y espumas de poliuretano recicladas. Además, se evalúa la absorción en incidencia aleatoria de las combinaciones en % de fibras y substrato base con mejores resultados en incidencia normal. De esta forma se presenta una solución al acondicionamiento acústico elaborada a partir de nanofibras, reciclados, y con prestaciones similares a otras clásicas reduciendo de manera muy significativa el espesor, potenciando el elemento base.

PALABRAS CLAVE: Nanofibras, Celulosa, Eco-Materiales y Absorción sonora.

1. INTRODUCCIÓN

En el campo de la ingeniería de materiales, la innovación y las aplicaciones tecnológicas de nuevos productos es esencial. La oferta de nuevos productos con prestaciones técnicamente avanzadas y de gran valor añadido, se une a la creciente demanda de productos especializados de alta calidad por parte de los usuarios y consumidores finales. Además, en las últimas décadas, se ha abierto un nuevo campo en este sector: la búsqueda de materiales composites que al mismo tiempo sean respetuosos con el medio ambiente, lo que se conoce como eco-materiales, materiales ecológicos o *friendly materials*. En general, la unión de distintos elementos en forma de matriz y refuerzo, dota al conjunto de unas propiedades físicas distintas, y en la mayoría de los casos, superiores a los elementos por separado.

^{1.} Departamento de Física Aplicada, Centro de Tecnologías Físicas: Acústica, Materiales y Astrofísica, Escola Politècnica Superior de Gandia, Universitat Politècnica de València, España.



Por otra parte, el uso de la celulosa para distintas aplicaciones ha estado históricamente motivado por el bajo coste económico de ésta. Poco a poco, con el avance tecnológico de la industria se han ido utilizando las fibras de celulosa para la elaboración de materiales composites, pero desde el punto de vista de material de relleno, y en este caso, la celulosa fragiliza la matriz polimérica [1]. Los estudios referentes a las fibras de papel, se han centrado hasta el momento en las propiedades mecánicas de estos composites [1-2]. Está demostrado que la celulosa es una sustancia resistente y ampliamente disponible, que en forma de composite y sometiendo la pulpa de madera a ciertas sustancias químicas, puede poseer una elevada resistencia a la tensión, superando la del hierro fundido.

En este trabajo se estudia la posibilidad de utilizar estos composites de nanopapel para mejorar las prestaciones acústicas de materiales, en concreto se estudia la absorción sonora de combinaciones elaboradas a partir de composites de nanopapel. Se estudia la influencia en la absorción acústica del nanopapel como recubrimiento de espesor despreciable. Como substratos base se han considerado 3 tipos distintos de materiales, 2 de ellos fibrosos (poliéster y lana de oveja) y l espuma porosa. Estos sustratos base ya han sido estudiados con detalle como materiales absorbentes acústicos [3-5]. Se estudia además la influencia de la cantidad de estas nanofibras naturales de celulosa como refuerzo en la elaboración del composite nanopapel, ya que se evalúa nanopapel con refuerzo al 25%, 50%, 75% y 100%. Se realizan mediciones del coeficiente de absorción en incidencia normal [6] de distintas combinaciones y se modelan numéricamente para poder estimar el comportamiento de la absorción sonora en incidencia.

2. DESARROLLO

En este punto se describen los ensayos de caracterización acústica en incidencia normal. El procedimiento seguido está estandarizado [6], y los ensayos se han realizado en los laboratorios de la Escuela Politécnica Superior de Gandia de la Universitat Politécnica de Valencia. Se describe también de forma breve el modelado numérico utilizado para estimar el valor de la absorción sonora en incidencia aleatoria. Este modelado se basa en ensayos previos en incidencia normal. A través de él puede conocerse la absorción acústica en la situación más representativa de la aplicación real, ya que, por cuestiones económicas, no se dispone todavía de los 10-12 m² necesarios para realizar los ensayos normalizados en cámara reverberante [7].

2.1 Coeficiente de absorción en incidencia normal y combinaciones

Es importante evaluar el coeficiente de absorción en incidencia normal en un estudio previo para conocer las prestaciones acústicas que presenta un material como absorbente acústico puesto que permite garantizar esta propiedad en los materiales así. Mediante estos ensayos pueden desarrollarse modelos empíricos en el dominio de la frecuencia que permiten la predicción del comportamiento acústico. Una vez validado el modelo, se estimar el valor de la absorción sonora en campo difuso con una cierta seguridad. En este trabajo se estudia la absorción de las combinaciones de nanopapel junto con un substrato base según el procedimiento descrito en [6]. En la tabla 1 se muestran algunas características de los substratos base, y en la tabla 2 las composiciones de los nanopapeles utilizados. En la figura 1 se pueden observar los materiales descritos en las tablas 1 y 2.



Tabla 1. Substratos base, referenciado, densidad y espesor de los mismos.						
Substrato Base	Referenciado	Densidad (kg/m ³)	Espesor (cm)			
Fibras de poliéster reciclado	PET	28	2			
Fibras de lana natural de oveja	LANA	20	4			
Espuma de poliuretano reciclado	FOAM	75	4			

Tabla 1. Substratos base, referenciado, densidad y espesor de los mismos.

Tabla 2. Composición	del Nanopapel y Refero	enciado utilizado o	como cara incidente
	de las combinaciones	s estudiadas.	

Composición Nanopapel	Referenciado
25 Fibras de Nanopapel de refuerzo + 75 % Otras fibras Naturales	2575
50 Fibras de Nanopapel de refuerzo + 50 % Otras fibras Naturales	5050
75 Fibras de Nanopapel de refuerzo + 25 % Otras fibras Naturales	7525
100 Fibras de Nanopapel de refuerzo + 0 % Otras fibras Naturales	100

Los espesores del Nanopapel son de 100 micras para las composiciones 2575, 5050 y 7525, y apenas unas micras superior en el caso de la composición de 100% fibras de refuerzo.



Substrato PET



Substrato LANA





Substrato FOAM

Muestra de Nanopapel

Fig. 1. Substratos base y muestra de nanopapel.

2.2 Modelado de absorción sonora

Se prepara un modelo específico para obtener el coeficiente de absorción sonora en incidencia normal y en incidencia aleatoria de materiales absorbentes acústicos recubiertos de un velo de nanopapel. Se parte de modelos empíricos que describen el comportamiento frecuencial de materiales absorbentes que parten de la impedancia característica y la constante de propagación, y modelan al material a través de una impedancia mecánico-acústica. Son muchos los trabajos que hablan de estos modelos, y los autores, en base a éstos, presentan distintos modelos específicos para cada tipo de material [4,5][8,9].

Se parte de la estructura que se muestra en la figura 2, siendo el "velo" en este caso el nanopapel, el absorbente el substrato base (PET, LANA o FOAM), y el cierre rígido cualquier superficie, generalmente las paredes, donde se apoye la solución acústica.



Fig.2. Estructura base del modelado numérico.



Los modelos descritos en [4,5,8,9] y sus predecesores describen el comportamiento frecuencial del propio absorbente y éste sobre un cierre rígido. Respecto al velo, se suele caracterizar como una impedancia mecánica ($Z_{velo} = R_{velo} + jwm_{velo}$), y estudiar la solución completa como un conjunto de impedancias. La estimación en incidencia normal se conoce [4,5,8,9] y sirve para validar el modelo con medidas experimentales. A través del modelo se puede obtener el valor en incidencia aleatoria [10].

3. RESULTADOS

En este apartado se muestran los resultados del coeficiente de absorción en incidencia normal de las combinaciones que se enumeran a continuación: 2575+PET, 5050+PET, 7525+PET, 100+PET, 2575+LANA, 5050+LANA, 7525+LANA, 100+LANA, 2575+FOAM, 5050+FOAM, 7525+FOAM, 100+FOAM. En todo caso, éstos valores han sido comparados con los valores del coeficiente de absorción en incidencia normal del substrato base únicamente. En las figuras 3, 4 y 5 se comparan los valores del coeficiente de absorción en incidencia normal para un mismo material base: PET (figura 3), LANA (figura 4) o FOAM (figura 5), y distintos porcentajes de nanopapel como cara incidente.



Fig.3. Comparativa del coeficiente de absorción en incidencia normal (10534-2:2002) para la familia de muestras con base PET.



Fig.4. Comparativa del coeficiente de absorción en incidencia normal (10534-2:2002) para la familia de muestras con base LANA.



Fig. 5. Comparativa del coeficiente de absorción en incidencia normal (10534-2:2002) para la familia de muestras con base FOAM.





En las figuras 6, 7 y 8 se muestran los resultados del modelado de algunas de las combinaciones anteriores: 100+PET, 7525+FOAM y 7525+LANA.

^{10²} ^{10³} ^{10⁴} Fig. 8. Comparativas para la configuración 7525+LANA

3. CONCLUSIONES

En este trabajo se estudia la posibilidad de utilizar composites elaborados por nanocelulosa como potenciador de la absorción sonora, estudiando además, la influencia en porcentaje. Se observa que el uso de los composites de nanopapel como recubrimiento de materiales convencionales consigue mejorar las prestaciones acústicas, pudiendo así reducir el espesor de la solución acústica final. Si el material base ya presenta propiedades de absorbente acústico, el nanopapel, mejora estas prestaciones. También puede darse el caso de que un material ya sea por baja densidad, reducido espesor, o distribución interna de fibras el material no presenta comportamiento de material absorbente acústico, y al combinarlo con el nanopapel produce un efecto de absorción que puede considerarse como solución acústica (figura 3). Respecto al porcentaje de fibra de refuerzo, se observa que los valores mayores del coeficiente de absorción en incidencia normal los presenta la combinación con nanopapel 7525, mientras que los de menor absorción se dan con el composite de nanopapel 5050.



Por último destacar que, gracias al modelado numérico de los ensayos iniciales de materiales en incidencia normal, se reducen los costes del estudio de forma considerable, pasando de superficies de $10-12 \text{ m}^2$ a tamaño aproximado de un folio. La validez de estos modelos es conocida y su uso en campo difuso se citan incluso en normas UNE.

AGRADECIMIENTOS

En este trabajo se presentan resultados del proyecto BIA2013-41537-R (BIAEFIREMAT "Desarrollo de nuevos eco-materiales y soluciones constructivas sostenibles para edificación basado en el uso de residuos y materias primas renovables") que está financiado por el Ministerio de Economía y Competitividad de España y cofinanciado con fondos FEDER., dentro del Programa Estatal I+D+I orientada a los Retos de la Sociedad 2013.

REFERENCIAS

- HENRIKSSON M., BERGLUND A., ISAKSSON P. LINDSTRÖM T. AND T. NISHINO. (2008). Cellulose Nanopaper Structures of High Toughnes. *Biomacromolecules*, 9, 1579-1585.
- SERRANO A., ESPINACH,F. X., JULIAN F., DEL REY R., MENDEZ J.A., MUTJE P. (2013). Estimation of the interfacial shears strength, orientation factor and mean equivalent intrinsinc tensile strength in old newspaper. *Composites part B: Engineering, 50, 232-238.*
- 3. ALBA J., RAMIS J.. SANCHÍS V., DEL REY R., ESCUDER E. (2008). Aplicaciones Acústicas de lanas de poliéster. Nuevos Desarrollos en Materiales para la Ingeniería, *Vol. I 97-110. Editorial Marfil.*
- 4. DEL REY. R., ALBA J., RAMIS J., SANCHIS V. (2011) New absorbent acoustics materials from plastic bottle remnants. *Materiales de Construcción*, 61,204, 547-558.
- 5. DEL REY R., ALBA J., ARENAS J.P., SANCHIS V. (2012). An empirical modelling of porous sound absorbing materials made of recycled foam. *Applied Acoustics* 73, 604-609.
- UNE-EN ISO 10534-2:2002. 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)
- 7. UNE-EN ISO 354:2004 Acústica. Medición de la absorción acústica en una cámara reverberante. (ISO 354:2003).
- 8. RAMIS J., ALBA J., DEL REY R., ESCUDER E., SANCHÍS V (2010), Nuevos materiales absorbentes acústicos basados en fibras de kenaf. *Materiales de Construcción, 60, 299, 133-143.*
- 9. RAMIS J. ET AL. (2014). A model for acoustic absorbent materials derived from coconut fiber. *Materiales de Construcción, 64, 313*.
- DEL REY R., ARENAS J.P., ALBA J., BERTO L. Determination of the statistical sound absorption coefficient of porous materials from normal-incidence measurements. 21st International Congress on Sound and Vibration (ICSV21), Beijing, China, 13-17 July 2014



Influencia del tratamiento de plasma en la adhesión entre una matriz termoplástica y fibras naturales

B. Enciso, J. Abenojar, M.A. Martínez

Departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales, IAAB, Universidad Carlos III de Madrid, España.

RESUMEN

El empleo de fibras naturales como refuerzo de materiales compuestos poliméricos se ha convertido en una alternativa a las fibras convencionales debido a las buenas propiedades que poseen. No obstante, presentan una importante limitación y es la débil interacción entre las fibras y la matriz. La calidad de la interfase fibra-matriz es decisiva para las futuras propiedades que tendrá el material compuesto. Por este motivo es habitual realizar diferentes tratamientos superficiales sobre las fibras naturales para mejorar su resistencia al agua, aumentar su mojabilidad y energía superficial y así promover una buena adhesión interfacial.

En este trabajo se plantea como objetivo mejorar la adhesión, y por tanto las propiedades mecánicas del material compuesto, entre la fibra de lino y una matriz de LDPE mediante el tratamiento de las fibras con plasma a baja presión en cámara de vacío.

En primer lugar, mediante medidas de ángulos de contacto se definieron las condiciones idóneas para la realización del tratamiento de plasma, tiempo de permanencia en la cámara y potencia empleada. A continuación, se fabricaron los materiales compuestos con distintos porcentajes de fibra de lino tratada y sin tratar. Por último, se evaluaron las propiedades mecánicas finales de cada material compuesto. Se pudo observar que a mayor contenido de fibra la resistencia a tracción era mayor hasta un punto en el que esos valores se estabilizaban o incluso disminuían ligeramente. El tratamiento de plasma aumentó la mojabilidad de las fibras y facilitó la adhesión entre las mismas y la matriz, hecho que se vio reflejado en una mejora de las propiedades mecánicas del material compuesto. La caracterización de la interfase fibra-matriz se llevó a cabo mediante microscopía electrónica de barrido (MEB).

PALABRAS CLAVE: Materiales compuestos, fibras naturales, plasma, adhesión.

1. INTRODUCCIÓN

En las últimas décadas el estudio de las fibras naturales como refuerzo de materiales compuestos poliméricos ha adquirido una gran importancia tanto en el ámbito de la investigación como en el sector industrial. Según *Malkapuram et al* [1] los termoplásticos, principalmente polipropileno (PP), polietileno (PE) y policloruro de



vinilo (PVC) son los materiales más empleados como matrices cuando el refuerzo se trata de fibras naturales. Las ventajas que estas fibras presentan frente a las fibras sintéticas, como la fibra de vidrio, de carbono o de aramida, son su bajo coste, baja densidad, elevada disponibilidad, excelentes propiedades mecánicas, elevada resistencia específica, biodegradabilidad y ser respetuosas con el medio ambiente. Wambua et al [2] especifican que este tipo de materiales compuestos se pueden emplear en la industria aeroespacial, construcción, ocio, deporte, embalaje y principalmente en la industria de la automoción. Según la Directiva Europea 2000/53 a partir del presente año el 95% del peso medio del automóvil ha de poder reciclarse o reutilizarse. Hay que tener en cuenta también, que el empleo de este tipo de materiales reducirá el peso total del vehículo.

La fibra de lino, procedente de la planta de lino, se cultiva principalmente en el oeste de Europa donde generalmente la temperatura diaria es inferior a 30°C. Como indica Charlet et al [3], la planta de lino tiene un ciclo de vida de entre 90 y 125 días y puede alcanzar una altura de 80 cm aproximadamente de los cuales el 75% (según Bismarck et al [4]) se puede utilizar para producir fibra. La composición y las principales propiedades mecánicas de la fibra de lino, proporcionadas por Fuqua et al [5], se pueden ver en las tablas 1 y 2, respectivamente.

Tabla 1. Composición de la libra de lino						
Fibra	Celulosa (%)	Hemicelulosa (%)	Lignina (%)			
Lino	71-81	18.6-20.6	2.2-3			

Tabla L	. Comp	osición	de la	fibra d	e lino
C.1.1.	(0/)	II	1 . 1 .	(0/)	т::

	14014 20110	preadates meetam		a a mino
Fibro	Densidad	Resistencia	Módulo	Elongación a
гюга	(g/cm^3)	(MPa)	(GPa)	rotura (%)
Lino	1.5-1.54	450-1500	27.6-38	1.5-3.2

Tabla 2. Propiedades mecánicas de la fibra de lino

Debido a las características ya expuestas, la fibra de lino se presenta como una buena opción para ser usada como refuerzo de materiales compuestos poliméricos. No obstante, es necesario mejorar la débil interacción entre la fibra y las matrices termoplásticas hidrofóbicas mediante tratamientos superficiales que aumenten la energía superficial y mejoren la adhesión.

Frente a los tratamientos alcalinos más comúnmente empleados en este tipo de fibras u otros tratamientos químicos como índica Li et al [6], en este trabajo se ha realizado un tratamiento de plasma de baja presión (PBP) en cámara de vacío. Los tratamientos de plasma afectan únicamente a la superficie, son rápidos, medioambientalmente amigables sin residuos tóxicos y secos. Como define Conrads et al [7], el plasma es un medio activo constituido por especies neutras, iones y electrones libres, con capacidad de actuar sobre una superficie modificando su naturaleza físico-química sin afectar a las propiedades intrínsecas del material. Se trata de un gas ionizado, en nuestro caso aire, creado al aplicar la suficiente energía para reorganizar la estructura electrónica de las especies presentes en el gas.



2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

El material empleado como matriz de los materiales compuestos es granza de polietileno de baja densidad, DOW 780E, suministrada por The Dow Chemical Company (Madrid, España). Como refuerzo se emplearon fibras cortas de lino de 10mm proporcionadas por Procotex (Dottignies, Bélgica).

Las mezclas se realizaron en una mezcladora de rotores, Haake Rheomix 252P (Massachusetts, USA), a 150°C durante un tiempo de entre 30 y 40 min, dependiendo del contenido de refuerzo, desde un 5 hasta un 40%. Posteriormente se prensaron en una prensa de platos calientes utilizando un marco para obtener un espesor controlado de 1 mm.

Previo a las mezclas, se realizó el tratamiento de plasma de baja presión sobre las fibras de lino 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. El tratamiento se optimiza para un tiempo de permanencia en cámara de 60 s y una potencia de 30W.

La mojabilidad de las fibras fue evaluada antes y después del tratamiento de plasma con un goniómetro OCA 15 (dataPhysics, Neurtek Instruments, Eibar-España). Las medidas de ángulo de contacto se llevaron a cabo introduciendo las muestras en una cámara a 25°C saturada con vapor de agua, líquido que se empleó en todas las medidas.

Los ensayos de tracción se realizaron en una máquina universal de ensayos electromecánica Microtest EM2/FR

3. RESULTADOS

3.1 Mojabilidad

Una vez definidas las condiciones óptimas del tratamiento de plasma de baja presión se miden ángulos de contacto de gotas de agua sobre las fibras de lino y se observa que tras el tratamiento la mojabilidad de las fibras aumenta considerablemente reduciéndose los ángulos de contacto como se puede ver en la tabla 3.

Tabla 5. Angulos de contacto antes y después de PBP					
Condiciones	Sin plasma	PBP			
Ángulo de contacto (°)	121,22	50,57			

Tabla 3. Ángulos de contacto antes y después de PBP

En la figura 1 se puede ver el aspecto de una gota de agua antes y después del tratamiento de plasma. Antes del tratamiento el agua no moja la fibra de lino ya que el ángulo de contacto es superior a 90° , sin embargo después, el agua moja al lino con ángulos de contacto en torno a los 50° .



Fig. 1. Gota de agua sobre fibra de lino a) antes de PBP b) después de PBP



Es importante tener en cuenta cuándo tiene lugar la recuperación hidrofóbica de las fibras para conocer de cuánto tiempo se dispone tras el tratamiento para la fabricación de los materiales compuestos. En la figura 2 se observa que a los dos días de realizar el tratamiento ya se ha perdido parte del efecto proporcionado por el plasma y que transcurrido un periodo de entre una y tres semanas se produce la recuperación hidrofóbica completa de las fibras. Por lo tanto la fabricación del material compuesto debe realizarse inmediatamente después del tratamiento de plasma para aprovechar al máximo los beneficios proporcionados por éste.



Fig. 2. Recuperación hidrofóbica de la fibra de lino tras el tratamiento PBP

3.2 Propiedades mecánicas

Los materiales compuestos se fabricaron con diferentes contenidos de fibra, desde un 5 hasta un 40% para averiguar con qué material se obtenían los mejores resultados. En la figura 3 se representan los resultados obtenidos en los ensayos de tracción para cada material. Se observa que cuanto mayor es el contenido en fibra, mayor es la resistencia a tracción. Sin embargo existe un límite al partir del cual la resistencia ya no sigue aumentando e incluso decrece ligeramente.



Fig. 3. Resistencia a tracción en función del contenido de fibra



Por tanto, los mejores resultados se obtuvieron para un 30%. No obstante en el caso del módulo secante, calculado para una tensión de 8MPa, el valor aumenta con el contenido de fibra, incluso para el 40%, tabla 4.

Tabla 4. Wiodulo secante en función del contenido de libra para 1 =8WiPa					
Material	LDPE	Lino 5%	Lino 20%	Lino 30%	Lino 40%
Módulo secante	105.1	142.2	286.8	420.7	497.9

Tabla 4. Módulo secante en función del contenido de fibra	para T =8MPa
---	--------------

El efecto del tratamiento de plasma de baja presión se estudió en los casos de un contenido de fibra de un 20 y un 30%. En ambos casos tanto la resistencia a tracción como el módulo secante aumentaron con el tratamiento de plasma haciéndose más evidente esta diferencia en el caso del 20% de contenido de fibra, obteniendo una mejora del 13% en resistencia y de casi un 27% en módulo como queda reflejado en las figuras 4 y 5, respectivamente.



Fig. 4. Efecto del tratamiento de plasma PBP en la resistencia a tracción



Fig. 5. Efecto del tratamiento de plasma PBP en el módulo secante (T=8MPa)

Esta mejora en las propiedades mecánicas se debe a una mayor adherencia entre las fibras de lino y la matriz de LDPE.



4. CONCLUSIONES

Las principales conclusiones extraídas de este estudio son:

- El tratamiento de plasma de baja presión aumenta la mojabilidad de las fibras.
- A mayor contenido en fibra de lino, mayor es el módulo y la resistencia del material, hasta un valor límite en torno al 40% en el que se estabiliza o disminuye ligeramente.
- El tratamiento de plasma de baja presión aumenta la adherencia entre las fibras de lino y la matriz de LDPE, traduciéndose, esta buena interacción, en una mejora de las propiedades mecánicas del material.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al MEC la financiación de estos trabajos a través del proyecto TRA2014-56471-C4-2-R.

REFERENCIAS

- 1. MALKAPURAM, R., KUMAR, V., YUVRAJ, SN. (2008). Recent development in natural fibre reinforced polypropylene composites. *J Reinf Plast Compos, 28:1169-89*.
- 2. WAMBUA, P., IVENS, J., VERPOEST, I. (2003). Natural fibres: can they replace glass in fibre reinforced plastics. *Compos Sci Technol*, 63:1259-64.
- 3. CHARLET, K., JERNOT, J.P., EVE, S., GOMINA, M., BREARD, J. (2012). Multiscale morphological characterization of flax to the fibrils. *Carbohyr. Polym*, 82:54-61.
- 4. BISMARK, A., MISHRA, S., LAMPKE, T. (2005). Plant fibers as a reinforcement for green composites. Natural fibers, biopolymers and biocomposites (Ed. Mohnaty, A.A., Misra, M., Drzal, L.T.)CRC press, Boca Ratón, Ch.2.
- 5. FUQUA, M.A., HUO, S.ULVEN, C.A. (2012). Natural fiber reinforced composites. *Polymer reviews*, *52:259-320*.
- 6. LI, X., TABIL, L.G., PANIGRAHI, S. (2007). Chemicals treatments of natural fiber for use in natural fiber-reinforced composites: a review. *J Polym Environ* 15:25-33.
- 7. CONRADS, H., SCHMIDT, M. (2000). Plasma Sources Sci. Technol. 9, 441-454.



Proceso de manufactura y caracterización de un compuesto hibrido fibras de henequén y vidrio – epoxi para uso estructural

U. Barragán¹, A. Pozo², A. Fernandez-Lopez², A. Güemes² O. Jiménez¹

1. Área de Posgrado e Investigación, Universidad Aeronáutica en Querétaro, México.

2. Departamento de Química, Grupo de investigación Center of Composites Materials and Smart Structures, Universidad Politécnica de Madrid, España.

RESUMEN

Debido al incremento por el interés de generar bio-compuestos para la industria aeroespacial y la automovilista el presente trabajo aborda la fabricación y caracterización de un material compuesto con los siguientes requerimientos: emplear fibras naturales, que sea económico y empleando técnicas de fabricación similares a los de fibra de vidrio; Así se escogió como matriz una resina epoxi de propósitos generales con curado a temperatura ambiente 4281A / 4286B y tejidos de fibras de Henequén (Agave fourcroydes) proveniente del estado de Yucatán, México y láminas delgadas (tela marina) de fibras de vidrio en la última capa de los laminados con el objetivo de mejorar la resistencia al fuego del compuesto.

La elección del Henequén es debido a su disponibilidad y peso económico en la región de Yucatán. Las fibras de henequén son largas, continuas (de 90 cm a 150 cm) y de alta resistencia además de que no requiere gran atención cultural, por lo que su producción no es costosa. Otra característica es que en estudios recientes se ha encontrado que presenta altos coeficientes de amortiguamiento por lo que cumple con el objetivo de atenuar vibraciones generadas por efectos externos, lo que hace suponer que cumplirá el objetivo para mejorar el comportamiento dinámico de paneles reforzados con fibras en carrocerías de automóviles y paneles interiores de aeronaves.

En el presente trabajo se caracteriza una propuesta de material hibrido mediante microscopia, ensayos mecánicos (tensión, flexión, torsión) y vibración, llegando a compararlo con otras propuestas de bio-compuestos y determinando la mejor opción para una aplicación de la industria aeroespacial.

PALABRAS CLAVE: Bio-compuesto, Henequén, aeroespacial, caracterización.

1. INTRODUCCIÓN

Con la importancia de los materiales compuestos en la industria automotriz y aeronáutica se busca introducir una fibra natural que presente los dos factores importantes en estas industrias el bajo peso y la alta resistencia a los esfuerzos y que presente una ventaja de ser biodegradable y tener un bajo costo. La fibra de henequén



presenta propiedades importantes que la hacen atractiva de entre las fibras naturales[1]. Por otro lado, se tiene una importante infraestructura para el cultivo del agave y la posterior obtención de la fibra, lo que le confiere potencial comercial importante[2]. Por lo anterior, esta fibra se usa en este estudio como fibra natural que aporte buena resistencia mecánica, enfocando su aplicación de primera instancia en la industria automotriz en el desarrollo de vehículos deportivos, por lo que además de cumplir con los requerimientos para esta industria se busca un compuesto más amigable con el medio ambiente y con menor costo de producción.

Trabajos previos del grupo han mostrado que es factible la obtención de placas laminadas a partir de tejidos de henequén, mostrando propiedades relevantes respecto a la atenuación de ruido[3]. En el caso de aplicaciones donde se requiere cierta resistencia a la flama, Olvera[4] consigue resultados importantes por medio de la adición de telas delgadas de fibra de vidrio en la parte externa del compuesto como protección.

2. MATERIALES

Para los materiales de referencia se utilizó para la matriz un resina poliéster MR 250 ortoftálica curada con 2% de Peróxido de Metil Etil Cetona como catalizador. Como refuerzo se utilizaron fibras de vidrio E tanto en presentación de MAT M710A de Owens Corning de 300gr/m² (VM), como de tejido plano Hexcel 7532 de 245 gr/m² (VPW3) y Owens Corning de 610 g/m² (VPW800). Se fabricaron por medio de hand layup placas de 30x30 cm de acuerdo a la siguiente Tabla 1

Para los materiales con fibras naturales, se utilizó para la matriz una resina epoxi de propósito general con curado a temperatura ambiente Composite polymer design tooling 4281A/4286B de grado infusión. Como refuerzos se utilizaron fiby tejidos de fibras de Henequén (Agave fourcroydes) proveniente del estado de Yucatán (H), México y fibras de vidrio tejido plano Hexcel 7532 en las capas exteriores de los laminados con el objetivo de mejorar la resistencia al fuego del compuesto. El proceso de manufactura utilizado es el descrito por Ramirez [5] consistente en una combinación de infusión con moldeo por compresión con la finalidad de mejorar la relación fibra matriz. Las configuraciones se muestran en la Tabla 1. Las fibras de henequén se sometieron a un lavado en agua destilada y un secado a 100°C durante una hora.

Muestra	Matriz	Apilamiento
А	Poliester	TVPW3/VM/TVPW3
В	Poliester	VM/TPW800/VM
С	Epóxica	TVPW3/H/H/TVPW3
D	Epóxica	TVPW3/H/H/H/H/TVPW3

Tabla	1.0	onfiguraci	iones de	los	materiales	com	nuestos	evaluados
1 avia	1. (Jungunaci	uncs uc	103	mattiants	com	Jucsius	c valuau05



3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

Los materiales obtenidos se ensayaron de acuerdo a las normas listadas en la tabla 2.

Ensayo	Densidad	Tensión	Flexión	Torsión	Fracciones
					volumétricas
Norma	ASTM 792	ASTM D3090	ASTM	ASTM	ASTM D2584
	Y CASA	Y UNE-EN-ISO	D6272	D5279	
	I+D-E-243-84	527			

Tabla 2. Ensayos y normatividad seguida

Para la obtención de las fracciones volumétricas se siguieron 2 metodologías. La primera es la de calcinación basada en la norma ASTM D2584, que se usó para los materiales de poliéster con fibra de vidrio (A y B). En el caso de los materiales con fibra de henequén (C y D), dada la imposibilidad de usar el método de calcinación, se determinó la fracción volumétrica por el método de relación de aéreas en microscopía óptica de acuerdo a lo descrito por Mendoza-Nava[6]. En el caso de las pruebas de vibración para el análisis modal se siguió el método descrito seguido por Ramirez Barragán [7] utilizando para ello una placa de 25x25 cm montada sobre una mesa de vibración Data Physic GW-V350/DSA5-2K. Se tomaron las respuestas en 25 puntos sobre la muestra por medio de un vibrómetro laser Polytec PDV-100. Los ensayos de tensión, flexión y torsión se realizaron en una máquina de pruebas universales servohidráulica INSTRON 8874. Todas las probetas se cortaron mediante el uso de disco de diamante.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Densidad

En la Tabla 3 se observan los resultados de las probetas para de los diferentes laminados fabricados para pruebas mecánicas. En este caso, se nota que en las probetas C y D que no hay una variación significativa. Estas probetas corresponden al material de henequén. En el caso de A y B, estas son las 2 configuraciones de fibra de vidrio, donde se tiene una , con el fin de comprobar que al menos en las probetas de henequén se no variara mucho el resultado de la densidad ya que el proceso de manufactura de estos laminados es más controlado y para las de vidrio fue con la misma finalidad solo que su proceso de manufactura no es tan controlado ya que es con Hand lay-up y depende mucho del operario, y lo podemos observar en las probetas M donde varían más los resultados aunque no por mucho.

4.2 Fracciones volumétricas

En la Tabla 3 se muestran las fracciones volumétricas obtenidas para los diferentes materiales. En el caso de las probetas A y B se obtuvieron por el método de calcinación, y para el caso de las probetas C y D los datos se obtuvieron por medio de microscopía, debido esto a la imposibilidad utilizar calcinación en los compuestos de fibra de henequén. En A y B la diferencia de la fracción volumétrica se debe principalmente a las características del proceso de fabricación (*hand layup*) y a las características del tejido plano utilizado, mientras que en el caso de C y D los valores son más estables como consecuencia de un proceso de fabricación más controlado.



Probeta	Densidad (g/cm3)	$v_{fvidrio}$	V _{fhenequen}	V_r	v_p
А	1.62	31.51		68.32	0.17
В	1.54	26.05		72.94	1.01
С	1.22	8.23	66.7	24.48	0.59
D	1.26	17.31	59.4	22.47	0.82

Tabla 3. Densidades y fracciones volumétricas de los compuestos obtenidos

4.3 Propiedades mecánicas

En la Fig. 1 se muestran los resultados de las pruebas de tensión realizadas a los materiales estudiados. Se puede apreciar en la Fig. 1-a que los valores del resistencia están en el mismo rango que los materiales con los que se compara, teniendo de esta forma que los valores de C y D son superiores a los de B, la cual es la configuración más común en la industria automotriz en México.



Fig. 1. Propiedades de tensión específicas definidas como la relación de la propiedad y la densidad del material a) Esfuerzo máximo específico b) Módulo de Young específico



Fig.2.Propiedades de flexión específicas definidas como la relación de la propiedad y la densidad del material a) Esfuerzo máximo específico b) Módulo de Young específico

La Fig. 1-b, muestra que el módulo de elasticidad específico es mayor en las muestras C y D, siendo la rigidez que del sistema superior a la obtenida por los compuestos convencionales de fibra de vidrio. Esto puede deberse la mayor fracción de fibra obtenida por el proceso, mostrando el refuerzo de la fibra de Henequén.


En la Fig.2 se muestran los resultados de las pruebas de flexión. Se puede apreciar en la Fig.2-a el esfuerzo máximo a flexión que soportan los materiales, donde el mejor valor es el material C y el menor el material B, siendo parecido el valor de A y C. Esto nos indica que los materiales C y D resisten más que una de las configuraciones de fibra de vidrio, estando en muy cercanos a los del mejor comportamiento de la fibra de vidrio. En el caso de la Fig.2-b nos permite ver que el módulo a flexión de los materiales desarrollados supera en el caso del material C a los 2 materiales de referencia, siendo 22% superior al valor presentado por A.

En general se puede apreciar una mejora en la rigidez de las probetas obtenidas con los materiales base Henequén. Esto puede deberse al incremento de espesor y a la posición de las fibras de vidrio de las capas de protección en el exterior del laminado.



En la Fig. 3 se muestran los resultados de las pruebas de torsión.

Fig. 3. Propiedades de torsión específicas definidas como la relación de la propiedad y la densidad del material a) Esfuerzo cortante máximo específico b) Módulo de cortante específico

4.4 Análisis modal

En la tabla se muestran los valores de las frecuencias a las que se presentaron el primer y segundo modo de vibración. Se observa que los laminados de henequén presentan su primer forma modal a mayor frecuencia lo que dice que si está ayudando a atenuar, y eso lo se ve en el laminado C que es un laminado que tiene mayor cantidad de henequén y con lo que consigue un mayor coeficiente de amortiguamiento, lo que no pasa con el laminado D ya que la proporción de fibras es 50/50 por lo que el vidrio está influyendo demasiado en su comportamiento como amortiguador, pero tiene una ventaja grande en cuanto a los otros laminados ya que su segunda forma modal se presenta hasta los 123 Hz por lo que no entra en el rango critico que es de 1 a 80 Hz.

Tabla 4 Resultados del ensayo de vibración para el análisis modal en un rango de frecuencias de 4 a 80 Hz (FR=Fuera del rango)

Materi	1a forma	Amortigua-	Amortigua-	2a forma	Amortigua-	Amortigua-
al	modal	miento	miento %	modal	miento	miento %
Α	16.4	0.0361	0.221	32.6	0.141	0.431
В	15.9	0.028	0.176	40.9	0.163	0.323
С	21	0.0777	0.371	50.3	0.254	0.622
D	20.2	0.0252	0.124	FR	FR	FR



5. CONCLUSIONES

La etapa de ensayos a nivel probeta de material a presentado resultados interesantes que lo hacen un buen candidato a sustituir a configuraciones de vidrio aplicadas en este vehículo, algunas de sus ventajas son baja densidad, atenuación de vibraciones, presencia de formas modales a mayores frecuencias, y en general buena respuesta del material a tensión, flexión y torsión; donde presentan comparables o en algunos casos mejores resultados en esfuerzos máximos, módulos de elasticidad y cargas soportadas.

Es importante recalcar que no es el mejor o el único candidato para estas aplicaciones, ya que puede ser mejorado en todo aspecto, por lo que es trascendente que se continué con su estudio y mejora y principalmente se pase a una siguiente etapa de aplicación en componentes para observar las dificultades para su aplicación o fallas que solo en servicio se podrán ir dando para poder tener una mejora continua.

AGRADECIMIENTOS

Se agradece al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT, México) por la beca de estudios de maestría y al Consejo de Ciencia y Tecnología del Estado de Querétaro (CONCYTEQ) por el apoyo para la realización de la estancia de investigación.

REFERENCIAS

- 1. HERRERA FRANCO P, VALADEZ A.(2005) A study of the mechanical properties of short natural-fiber reinforced composites. Compos. Part B Eng. 2005;36:597–608.
- OTERO BAÑA R. (1999) El cultivo del henequén (Agave fourcroydes, Lem) como planta textil y su aprovechamiento integral. Temas Cienc. y Tecnol. [Internet]. 1999;9:23–46. Available from: http://www.utm.mx/temas/temas-docs/e0923.pdf.
- VEGA H, RAMIREZ U, JIMENEZ O, MENDOZA O (2013). Desarrollo de materiales laminados de fibra de henequén-resina poliéster. Congr. Interdiscip. cuerpos académicos, Ciencias la Ing. y Tecnol. Handb. T-V. Guanajuato: ECORFAN;pp. 95–105.
- 4. OLVERA GONZÁLEZ MD.(2014) Desarrollo de materiales laminados con fibra de henequén para uso en paneles interiores de vehículos. Instituto Tecnológico de Irapuato; 2014.
- 5. RAMIREZ BARRAGAN UA.(2015) Caracterización, proceso de manufactura y aplicación de un compuesto: plastico reforzado con fibras de henequén (HFRP), para uso estructural. Universidad Aeronautica en Querétaro;.
- 6. MENDOZA-NAVA H, TALAVERA-ORTEGA M, ESTRADA-DE LOS SANTOS F, BUSTAMANTE ARREOLA FI, MENDOZA-, FACIO S, JIMENEZ-ARÉVALO O.(2014) Caracterización de materiales compuestos reforzados con fibra de carbono fabricados por el método de infusión para aplicaciones aeronáuticas. XX Congr. Anu. la Soc. Mex. Ing. Mecánica. Querétaro: SOMIM.
- RAMIREZ-BARRAGAN, U. DOMINGUEZ-CRUZ, J.P. ESTRADA DE LOS SANTOS F, TALAVERA ORTEGA M, JIMENEZ AREVALO OA.(2014) Structural sisal fiber-polyester composite laminate characterization. MACROMEX 2014. Nuevo Vallarta: Sociedad Polimética Mexicana.



Caracterización mecánica de biocomposites reforzados con distintas variedades de lino procesados mediante infusión

N. Soriano, S. Fita, I. Roig, C. Sanz, F. Martí Instituto Tecnológico del Plástico (AIMPLAS), Gustave Eiffel, 4, 46980, Parque Tecnológico, Paterna, Valencia, España.

RESUMEN

Las fibras de lino extraídas del tallo de la propia planta se emplean en gran variedad de aplicaciones. Presentan valores altos de resistencia mecánica con baja densidad con respecto a otras fibras industriales, lo que unido al hecho de que se cultivan en Europa, les confiere un gran potencial para su utilización en el desarrollo de composites.

En el marco del proyecto FIBRAMIN se han determinado las variedades de lino que presentan mejores propiedades mecánicas para su utilización como refuerzo en piezas fabricadas con estos biocomposites.

Para ello, se han preparado una serie de materiales compuestos utilizando distintas variedades de lino y una resina de poliéster insaturado con contenido parcial en componentes de fuentes renovables. Los biocomposites desarrollados se han procesado mediante infusión de mats de fibras cortas de lino.

Se han determinado propiedades en tracción y flexión, que han permitido establecer aquellas variedades de lino que presentan mejor rendimiento.

Con esto se ha podido constatar que, en general, existe una dispersión en las propiedades resistentes(a tracción como a flexión) .Esto podría atribuirse no solo a la presencia natural de defectos en las fibras (fenómeno conocido como "kink bands") sino también a la disposición aleatoria de las fibras utilizadas en la estructura de refuerzo de los biocomposites. Dentro de las distintas variedades de lino estudiadas existe un caso especial, la fibra Boreal, en el que las propiedades mecánicas de los biocomposites resultantes han sido superiores tanto a tracción como a flexión con respecto al resto de variedades. Esta variedad de lino es por tanto la que ofrece buenas expectativas para su utilización en el desarrollo de biocomposites, sobre todo en lo que a sus propiedades de resistencia a flexión se refiere.

PALABRAS CLAVE: Fibras naturales, bioresina, biocomposite, infusión, propiedades mecánicas.

1. INTRODUCCIÓN

De manera tradicional, se emplean con normalidad materiales compuestos fabricados a partir de una matriz termoestable y fibras de vidrio para muy diferentes sectores. Sin embargo, la tendencia del mercado se dirige, cada vez más, a la sustitución de los materiales que se emplean para la fabricación de los composites actuales por otros que



se pueden obtener a partir de fuentes renovables y que resulten más beneficiosos para el medio ambiente¹, no solo por su capacidad de reciclado sino por los beneficios que conlleva parala salud y seguridad laboral con respecto al uso de fibras de vidrio².

Teniendo en cuenta la importancia que supone el uso cada vez más extendido de materiales procedentes de fuentes renovables, las fibras naturales se muestran como una alternativa viable para el desarrollo debiocomposites.

Estas fibras de lino presentan unos valores altos de resistencia mecánica con una baja densidad³ con respecto a otras fibras industriales (lo que permite una significativa reducción de la masa del producto final). Este hecho, junto con su origen (provienen de fuentes renovables), su bajo coste comparado con otras fibras de altas prestaciones, su reducido coste, su adecuado funcionamiento como aislantes térmicos y acústicos⁴, propiedades antivibraciones⁵ y la certeza de que se cultivan en Europa, les confiere un gran potencial para su utilización en el desarrollo de composites.

Tipo de	Ángulo	Módulo	Resistencia
fibra	Microfibrilar	de Young	a tracción
noru	(Grados)	(GPa)	(MPa)
Cáñamo	6	30-60	300-800
Lino	6-10	50-70	500-900
Yute	8	20-55	200-500
Sisal	10-25	9-22	100-800
Algodón	-	6-10	300-600
Madera de conífera	3-50	10-50	100-170

Tabla 1. Propiedades mecánicas de los distintos tipos de fibras

En el presente trabajo se pretende determinar las variedades de lino que presentan mejores propiedades mecánicas para su utilización como refuerzo en piezas fabricadas con estos biocomposites.

2. EXPERIMENTAL

2.1 Metodología

Se han preparado una serie de materiales compuestos utilizando distintas variedades de lino y una resina de poliéster insaturado con contenido parcial en componentes de fuentes renovables.

Los materiales compuestos obtenidos se han procesado mediante infusión de mats de fibras cortas de lino. De estos composites obtenidos, se han evaluado dos de las propiedades mecánicas más importantes a la hora de evaluar el comportamiento de estos materiales. Se han determinado las propiedades en tracción y en flexión, lo que ha permitido concluir aquellas variedades de lino que presentan mejor rendimiento.

2.2 Materias primas

Los composites fueron elaborados a partir de laresina de poliéster insaturado Envirez 81502 INF-60 (Ashland Chemical Hispania) con contenido parcial de fuentes renovables y distintas variedades de lino tal y como se muestra en la Tabla 2.



Variedades de lino		
2012	2013	
Diane	Diane	
Drakkar	Drakkar	
Belinka	Belinka	
Boreal	Boreal	
Agatha	Agatha	
Aramis	Aramis	
Hermes	Hermes	
Violin	Violin	
Evea	Evea	
Aurore	Aurore	
	Adelie	

Tabla 2. Variedades de lino empleadas para la fabricación de los composites

Las fibras de las variedades empleadas se presentan en forma de "fibre bundle" o haz de fibras tal y como se muestra en la Figura 1.



Fig. 1. "Fibre bundle" de la variedad Drakkar

2.3 Procesado de laminados

Se prepararon los composites mediante el proceso de infusión. Los pasos que se han seguido para obtener dichos composites se resumen a continuación:

- 1. Corte de los "fibre bundles" para obtener fibras más cortas, de 50 mm, con el objetivo de facilitar su dispersión en el molde.
- 2. Desarrollo de estructuras textiles aleatorias a partir de la fibra cortada (mats).
- 3. Secado de los mats a 80°C durante 70 minutos.
- 4. Colocación de los mats sobre la superficie del molde (apilamiento de 5 capas de mats).
- 5. Colocación del material fungible necesario en infusión.
- 6. Cierre del sistema.
- Inyección de la resina activada (sistema catalítico empleado: 0,2% de octoato de cobalto como acelerador y 2% de peróxido de metil etil cetona como iniciador).



2.4 Caracterización mecánica

Para caracterizar el comportamiento mecánico de los composites obtenidos, se han determinado las propiedades en tracción (resistencia y Módulo de Young) y las propiedades en flexión (resistencia y módulo elástico). Los ensayos se realizan según las normas UNE-EN ISO 527-4 y UNE-EN ISO 178 respectivamente y bajo las mismas condiciones con el fin de poder obtener resultados comparativos.

El equipo utilizado para la realización de los ensayos es un Máquina Universal de Ensayos con una célula de carga, de 10 kN en el caso de la tracción y 500 N en el caso de la flexión, como indicador de la fuerza. También se han empleado extensómetros de pinzas como indicadores de deformación para los ensayos de tracción y un extensómetro de tipo brazo para los ensayos de flexión. Las probetas empleadas, halterio tipo 1B para tracción y rectangulares para flexión, se preparan mediante mecanizado en una máquina de control numérico (CNC). Las velocidades de ensayo así como las distancias entre marcas y apoyos han sido las indicadas por las normas correspondientes anteriormente citadas y el acondicionamiento previo de las probetas ha sido de 16 horas a $(23\pm2)^{\circ}$ C y $(50\pm10)\%$ HR.

3. RESULTADOS

Los resultados correspondientes a la caracterización de las distintas variedades de lino se muestran en la Figura 2, Figura 3, Figura 4 y Figura 5. El porcentaje indicado en cada una de las barras hace referencia al contenido en huecos de los distintos laminados preparados. Este parámetro se relaciona con la buena o mala preparación de los composites desarrollados.



Fig. 2. Resistencia a tracción de las variedades de lino cultivadas en 2012 y 2013





Fig. 3. Módulo de Young de las variedades de lino cultivadas en 2012 y 2013



Fig. 4. Resistencia a flexión de las variedades de lino cultivadas en 2012 y 2013



Fig. 5. Módulo elástico a flexión de las variedades de lino cultivadas en 2012 y 2013

4. CONCLUSIONES

En general, los composites preparados a partir de las variedades de lino cultivadas en los años 2012 y 2013 muestran una dispersión considerable en lo que respecta a las propiedades mecánicas de resistencia a tracción y flexión. Esto podría atribuirse no solo a la gran variabilidad que presentan de por sí las fibras naturales debido a la existencia de defectos conocidos como "kink bands" sino también a la orientación aleatoria que presentan las fibras en las estructuras textiles desarrolladas (mats).

Teniendo en cuenta las desviaciones estándar calculadas de los resultados obtenidos, resulta complicado establecer la variedad de lino que presenta unas mejores propiedades a tracción, tanto a nivel de resistencia como a nivel de Módulo de Young.



De entre las variedades de lino cultivadas en los años 2012 y 2013, es la fibra Boreal la que presenta unas mejores propiedades a flexión. En el caso particular de la variedad correspondiente al año 2012, la fibra Boreal presenta un módulo elástico a flexión superior al resto de las variedades cultivadas en el mismo año. Esta variedad de lino es, por tanto, según los resultados obtenidos en el presente trabajo, la que ofrece mejores expectativas para su utilización en el desarrollo de biocomposites, sobre todo, en lo que a sus propiedades de resistencia a flexión respecta.

Las variedades de fibras Diane, Drakkar, Belinka y Aurore, cultivadas en el año 2013, muestran un mayor módulo elástico en flexión que las correspondientes variedades cultivadas en el año 2013.

Como era de esperar, las distintas variedades de lino estudiadas como refuerzo de los composites presentan módulos mayores que la bioresina sin reforzar.

REFERENCIAS

^{1.} WEAGER B. (2012). *Biotex Natural Composites: Current Developments and Commercial Applications*. In: NATEX Workshop (2012, Chesterfield). Chesterfield, United Kingdom, Composites Evolution Ltd., pp. 10.

^{2.} JOSHI S.V., DRZAL L.T., MOHANTY A.K., ARORA S. (2004). Are natural fiber composites environmentally superior to glass fiber reinforced composites?. *Composites Part A*, 35, pp.371-376

^{3.} BROUWER, W.D. (2000). Natural Fibre Composites in Structural Components: Alternative Applications for Sisal? Common Fund for Commodities – Alternative Applications for Sisal and Henequen - "Technical Paper No. 14. The Food and Agriculture Organization of the UN (FAO) and the Common Fund for Commodities (CFC). Roma.

^{4.} ASDRUBALI F., SCHIAVONI S., HOROSHENKOV K.V. (2012). A review of sustainable materials for acoustic applications. *Journal of Building Acoustics* 19(4), pp. 283-312

^{5.} LINEO – FLAX PREPREG. 27 February 2010 - V01. PrePreg made of Flax Fibers / Epoxy Resin". TDS- FLAXPLY©.



Obtención y medida de propiedades de un composite de PP reforzado con harina de madera

A. Valea¹, H. Etxebarria¹, F.J. Juanes¹, M.L González¹, A.Eceiza², M.A. Corcuera²

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

2. Departamento de Ingeniería Química y del Medio Ambiente-Universidad del País Vasco UPV-EHU. Escuela Politécnica de Donostia-San Sebastián

RESUMEN

Los materiales compuestos de matriz termoplástica representan una opción cada vez más común en sectores como automoción, construcción, electrodomésticos o mobiliario urbano/doméstico. El uso de harina de madera como carga/refuerzo supone una serie de ventajas tanto desde el punto de vista medioambiental como económico, ya que se puede obtener de los residuos generados durante el proceso de aserrado, ahora que se ha limitado la cogeneración en estas instalaciones. Los objetivos que se han perseguido en este trabajo han sido:

- Determinar las condiciones óptimas de procesamiento para la elaboración del composite de polipropileno reforzado con un 20% de harina de madera de elondo y diferentes porcentajes de polipropileno y de compatibilizante maleinizado E-43 (PP-PP-g-MAH).
 - ✓ Estudiar el efecto del compatibilizante E-43 sobre las propiedades físicas, mecánicas, térmicas y estructurales del composite PP-PP-g-MAH/harina de madera.
 - ✓ Correlacionar la microestructura del composite con las propiedades fisicoquímicas del mismo.

PALABRAS CLAVE: composites termoplásticos, carga de harina de madera, compatibilizantes,

1. INTRODUCCIÓN

Los materiales compuestos de matriz termoplástica representan una opción cada vez más común en sectores como automoción, construcción, electrodomésticos o mobiliario urbano/doméstico [1]. El polipropileno (PP) es uno de los termoplásticos de mayor uso en la fabricación de artículos de consumo masivo debido a sus conocidas buenas propiedades [2,3]. Hasta mediados de los 80, las cargas usuales en los termoplásticos habían sido: carbonato de calcio, talco, mica y fibra de vidrio. Sin embargo, debido a la alta disponibilidad de cargas naturales se comenzó a incorporar este tipo de cargas en diversos polímeros termoplásticos, lográndose buenas propiedades generales [4].



La mejora de las propiedades mecánicas por la adición de partículas puede alcanzarse cuando existe una buena distribución e interacción entre las partículas y la matriz polimérica [5]. La incorporación de aditivos, conocidos como compatibilizantes [6], resuelve en ocasiones el problema. Se ha descrito que la utilización de polipropileno injertado con anhídrido maleico (PP-g-MAH) mejora la compatibilización entre las fibras naturales y las matrices olefínicas [7].

Los plásticos reforzados con madera (Wood Plastic Composites, WPC) están recibiendo atención, va que sus prestaciones les hacen ser competitivos frente a plásticos reforzados con fibra de vidrio y frente a la propia madera [8]. El uso de residuos madereros como carga/refuerzo supone ventajas tanto desde el punto de vista medioambiental como económico, además de presentar propiedades mecánicas competitivas frente a otro tipo de refuerzos [9]. Las fibras de madera se pueden obtener de residuos generados durante el proceso de aserrado con lo que se consigue un bajo costo en los productos desarrollados [10]. Los WPC, son materiales con futuro [11, 12]. El objetivo general del trabajo es la preparación y estudio de las propiedades de composites de polipropileno reforzado con harina de madera. Específicamente, el alcance del proyecto se circunscribirá al análisis de composites formados por 20% de harina de madera y matriz variando el porcentaje de polipropileno/compatibilizante maleico: 80/0, 65/15, 50/30 y 40/40. En concreto se pretende:

- Determinar las condiciones óptimas de procesamiento para la elaboración del composite de polipropileno reforzado con un 20% de harina de madera de elondo y diferentes porcentajes de polipropileno/ compatibilizante maleico (E-43).
- Estudiar el efecto del compatibilizante E-43 sobre las propiedades físicas, • mecánicas, térmicas y morfológicas del composite de PP-PP-MAH reforzado con harina de madera.

2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

2.1. Determinación del índice de fluidez (MFI) del polipropileno

La caracterización del MFI del polipropileno se realizó siguiendo la Norma UNE 53-200. Se han utilizado las condiciones 190 °C/2.160 kg. El corte de extruídos se ha realizado cada 30" y la masa se ha determinado sobre una balanza analítica (± 0.1 mg).

2.2. Preparación de las probetas

En la tabla 1 se reflejan las cantidades necesarias de los tres componentes: PP, harina de madera (W) y anhídrido maleico:

1 81	Tabla 1. Formulaciones de las series en gramos						
SERIE	W (g)	PP (g)	E-43 (g)				
S 1	40	160	-				
S2	40	130	30				
S 3	40	100	60				
S4	40	80	80				



Previamente la harina de madera se someterá a análisis granulométrico, en un equipo de tamización Omadisa, con el fin de obtener la función de distribución de tamaño de partícula.

Para preparar el composite PP-E43-W se mezclan en la extrusionadora los componentes, habiendo programado un perfil de temperaturas: 180-190-200-205 °C y una velocidad de 25 rpm. Con la granza obtenida y seleccionada se volverá a extrusionar y pelletizar por segunda vez a fin de obtener una mezcla homogénea. Esta granza se inyecta en la prensa de inyección con un perfil de temperaturas 185-195-210-220 °C, lo que permite obtener probetas de doble haltera y paralelepipédicas.

2.3 Ensayos realizados

Determinación de la temperatura de deflexión bajo carga (HDT): Los ensayos se llevaron a cabo de acuerdo con UNE 53075 siguiendo el método preferido A (es decir con $\sigma = 1$ '8 ± 2.5% MPa). Las dimensiones de la probeta se midieron con un calibre digital Mitutoyo Digit (±0.01 mm)

Análisis termo- dinámico- mecánico (DMTA): Se realizaron ensayos DMTA, únicamente para las series S1 y S4 y se ha utilizado el clamp dual cantilever y con un frame large. El equipo utilizado para hacer las determinaciones es Polymer Lab. Mark II

Microscopía electrónica de barrido (SEM): Se estudiaron mediante microscopía electrónica de barrido las superficies de fractura de las probetas procedentes del ensayo de impacto, utilizando un equipo S.E.M Jeol 5510. Los especímenes se montaron sobre tubs de Al mediante cinta de carbono recubiertos con tinta de plata y se les somete a un sputtering de plasma de Au/Pd en un equipo Balzec.

Ensayo de dureza Shore D: Para la realización del ensayo se emplea un durómetro Shore D colocado sobre un soporte Bareiss L61 siguiendo la norma UNE 53-130.

Ensayo de impacto Charpy: Siguiendo la norma UNE 53-021. El equipo utilizado es un péndulo Charpy Jaume Bot i Riera, con un martillo de 7.5 J y las probetas rompieron sin necesidad de entalla. El factor de conversión $E_{impacto}$ (kg·cm) dado por el equipo, a Julios es (9.8/100) y las dimensiones para la sección se tomaron con calibre (±0.01 mm).

Determinación de la densidad: Se realizó en una balanza hidrostática AND (±0.1mg).

Ensayo de tracción: El ensayo de tracción se realizó sobre seis probetas de cada serie, de acuerdo con UNE 53023. El ensayo se realizó a velocidad de 1mm/min con célula de 5kN y precarga inicial de 0.01 kN.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura 1 se observa que la temperatura de deflexión térmica aumenta al aumentar la de compatibilizante (y disminuir la de PP). Habría que comprobar la conducta para concentraciones bajas PP. El aumento en el valor de la temperatura de deflexión térmica puede entenderse ya que existe relación entre ella y la temperatura de transición vítrea



 (T_g) . La T_g depende de la estructura de los componentes, la mayor influencia sobre esta temperatura la tiene la flexibilidad de las cadenas. Cuanto más rígida es una cadena, la T_g es mayor. Los resultados obtenidos, indican que a mayor cantidad de compatibilizante (y menor de polipropileno) obtenemos cadenas más rígidas y, por tanto, con mayor HDT. En la tabla 2, aparecen los datos de T_g (procedentes del ensayo DMTA) de las series S1(PP/W-80/20) y S4 (PP/W/E43-40/20/40). Estos datos permiten concluir nuevamente que las cadenas se rigidifican con la ayuda del compatibilizante.



Fig. 1. Temperatura de deflexión térmica en función de la concentración de polipropileno.

Serie	T _g (°C) a 0.1Hz	T _g (°C) a 1Hz
S1	152.99	164.60
S4	156.10	166.86

Tabla 2.	Resultados	del ensayo	de DMTA	de las serie	es S1 y S4.
----------	------------	------------	---------	--------------	-------------

Se puede observar (Figura 2), tras realizar el estudio de la superficie del material mediante SEM, que la mezcla PP/PP-g-MAH-W es homogénea y se encuentra bien compatibilizada, con las fibras de madera bien ancladas.



Fig. 2. Micrografía de S4 (PP/W/E43-40/20/40)



La rigidificación de las cadenas queda patente en el ensayo tracción. En la figura 3, al disminuir la concentración del PP (aumenta la de compatibilizante E43) aumenta el módulo de Elasticidad. El compatibilizante rigidifica el material dificultando el movimiento de las cadenas.



Fig. 3. Módulo de elasticidad en función de la concentración de polipropileno.

La dureza Shore D no varía significativamente con la formulación, y los valores de dureza para las probetas se encuentran por debajo de la dureza del polipropileno y por encima de la madera de elondo.

Como se observa en la Figura 4 la resistencia a impacto disminuye al aumentar el porcentaje de compatibilizante, por tanto el compatibilizante maleico rigidifica el material, tal como se evidencia en las propiedades anteriores. La acción del compatibilizante es contraria a la de un plastificante, el cual separa las cadenas macromoleculares y facilita su movimiento.



Figura 4.Resistencia a impacto Charpy en función de la concentración de polipropileno.

4. CONCLUSIONES

- 1. La HDT aumenta al hacerlo la concentración de compatibilizante y disminuir la de polipropileno. La temperatura máxima corresponde a la serie S3 (PP/W/E43-50/20/30).
- 2. La resistencia al impacto Charpy se ve disminuída al añadir compatibilizante, alcanza su valor máximo en la serie S1.



- 3. La adición de compatibilizante no presenta un efecto significativo en la resistencia máxima en tracción. La adición del mismo influye aumentando el módulo de Young.
- 4. La temperatura de transición vítrea y el HDT aumentan con el compatibilizante, en la S4 (PP/W/E43-40/20/40), es mayor que en S1 (PP/W-80/20). Lo cual es coherente con el aumento de rigidez detectado.
- 5. Del estudio morfológico podemos deducir que al aumentar la concentración del E43, el material se hace más homogéneo y se encuentra bien compatibilizado, a pesar de ser poroso. Es correcto el mezclado alcanzado mediante una doble extrusiónpelletizado.
- 6. Los valores de las propiedades de HDT y resistencia máxima a la tracción han sido similares en todas las series. La única propiedad que ha sufrido un efecto negativo al ir aumentando la concentración de compatibilizante ha sido la resistencia al impacto Charpy.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Ministerio de Economía y Competitividad la financiación a través del proyecto investigación MAT2013-47031-C2-1-R.

REFERENCIAS

- 1. SELKE S. E., WICHMAN I. (2003).Wood fiber/ polyolefin composites. Elsevier Science Ltd. pp. 32.
- 2. PEDRAM M.Y., VEGA H.R., QUIJADA B.(2001). Melt Funcionalization of polypropylene UIT Methyl Esters of Itaconic Acid" Polymer, 42, pp.4752.
- 3. MIRAVETE A., CUARTERO J. (2003).Materiales compuestos. Volumen I. Ed. Reverté S.A pp. 95.
- 4. PADILLA Â., SANCHEZ A., RÍOS L.(1994). Polipropileno de bajo punto de inflamación relleno con polvo de madera" Información Tecnológica, 5, Nº 4, pp. 29
- SCHTULE K., GOJNNY F.H., FIEDLER B., SANDLER J.K.W., BAUHOFER W. (2005). Carbon nanotube –reinforced polymers: a state of the art review" Polymer Composites Part 1, pp.3-24.
- MACAUBAS P.H.P., DEMARQUETTE N.R. (2000). Propiedades reológicas y morfología de mezclas de polímeros PP/PS" Información Tecnológica, 11, Nº 1, pp. 97.
- 7. CASTELLS X. E. (2012). Reciclaje de residuos industriales. Eds Díaz de Santos. pp.309.
- 8. MELERO COLUMBRÍ F.J. (1993). Materiales y procesos avanzados. Eds T.G.I., C.S.I.C. pp.129.
- 9. GIMÉNES E., CABEDO L., LAGARÓN J. M. (2008). Nuevos retos en materiales poliméricos. Servicio Editorial de Universidad Jaume I.pp. 90
- 10. ASHBY M. F., JONES D. R. H. (2009). Materiales para ingeniería 2. Ed. Reverté pp. 341.
- 11. HILL J.W., KOLB D.K. (1999). Química para el Nuevo Milenio. Ed. Pearson Educación. pp. 271.
- 12. ROSA SIERRA A. (2013). Estrategia de diseño basada en nuevos materiales. Ed. Universitaria. pp.8.



La madera termotratada como material compuesto. Relación propiedades mecánicas estructura.

R. Llano-Ponte, R. Herrera, J. Labidi

Grupo Procesos de Bio-refinería, Departamento de Ingeniería Química y del Medio Ambiente, Escuela Politécnica de Donostia, UPV/EHU Plaza de Europa 1 20018 Donostia-San Sebastián

RESUMEN

En este trabajo se presentan los resultados obtenidos por tratamiento térmico de diferentes especies de madera (pino radiata y fresno). La influencia que dicho tratamiento tiene sobre la estructura de la madera y como afectan estos tratamientos sobre el comportamiento dimensional y mecánico de estos nuevos materiales. Las maderas utilizadas, han sido tratadas en una cámara de termotratado industrial y se han caracterizado físico-químicamente, posteriormente se han realizado los ensayos mecánicos correspondientes (flexión, y dureza) con el objetivo de relacionar las variaciones sufridas en su estructura química como consecuencia del tratamiento.

PALABRAS CLAVE: Madera, termotratado, propiedades mecánicas.

1. INTRODUCCIÓN

La madera es un material noble y ampliamente empleado en diversas aplicaciones a lo largo de la historia de la humanidad. En las últimas décadas se han empleado diferentes métodos para modificar la composición química de la misma y estos han sido ampliamente empleados en todo el mundo con un gran éxito en su comercialización [1]. Entre los diferentes métodos de modificación es sumamente interesante el proceso hidrotérmico porque no se añade ningún producto químico. El proceso consiste en calentar la madera lentamente a temperaturas comprendidas entre 170 -240°C durante largos periodos de tiempo; estos comprendidos entre 25 a 120 horas (dependiendo de la especie de madera) dentro de una cámara hermética en atmosfera inerte o reducida para facilitar el proceso de reacción [2, 3].

Las paredes celulares de las plantas crean estructuras estables y particularmente en las leñosas donde se producen madera. Todas las plantas se componen, de forma general, de tres compuestos químicos de base biológica llamados: celulosa, hemicelulosa (hemicelulosas) y lignina. Este conjunto forman un material compuesto (composite) de fibras de celulosa rígidas embebidas en una matriz reticulada de lignina y las hemicelulosas que trabajan como el ensimage para la unión de la matriz a las fibras [4]. La madera aparte de las estructuras lignocelulósicas, presenta una gran variedad de compuestos orgánicos de bajo peso molecular que se denominan "extractivos", este grupo de la pared celular está formado por: fenoles, ácidos grasos, alcoholes grasos, terpenos, esteroides, ceras etc. los cuales pueden ser extraídos con disolventes [5].



Los cambios que se producen en la composición química de la madera durante el proceso de termotratado de la misma son debidos, principalmente, a reacciones autocatalíticas en los constituyentes de la pared celular [6].

En este trabajo se presentan los resultados obtenidos tanto en madera tratada como sin tratar.

2. EXPERIMENTAL

2.1. Materiales

Los materiales que se han empleado en este trabajo, suministrados por la empresa Torrabaso S.A. de Orozko (Vizcaya), han sido pino de Monterey (*Pinus radiata*) y fresno europeo (*fraxinus excelsior* L.) modificados mediante termotratado en una cámara de termotratado (MAHILD Drying Technologies GmbH₃) en atmosfera inerte a 210°C según la patente Termogenic©Orozko (España). Como sistema de control para la comparación de las diferentes propiedades estudiadas se han empleado las mismas especies previo al proceso de termotratado. Los detalles sobre el proceso de termotratado se pueden ver en un trabajo previo [7].

2.2. Caracterización Químico-Física

Para la caracterización de la composición química de las muestras tanto termotratadas como sin tratar se han empleado las normas TAPPI, determinando los siguientes parámetros: cenizas (T211 om-02), extraíbles en etanol-tolueno (T264 cm-07) y contenido en lignina (T222 om-02). El contenido en carbohidratos se ha realizado por hidrólisis y se han expresado los resultados en términos de holocelulosa [8], α -celulosa y hemicelulosa [9]. Para la determinación de la humedad y la densidad se han empleado las normas EN 13183-1/AC: 2004 y EN 384:2010 respectivamente. En la tabla 1 se muestran los resultados obtenidos.

La determinación de los carbohidratos solubles después de la hidrólisis ácida se siguió el método propuesto por Saeman [10]. Para ello se emplearon 0,35 g de madera y una solución de 5 ml de H2SO4 al 72% w/w a 30°C durante 45 minutos, a continuación se añadieron 140 mL de agua destilada y se introdujo la mezcla en un autoclave durante 1 hora a 121°C.

Los azucares fueron caracterizados por cromatografía líquida de alta resolución empleando para ello un cromatógrafo Jasco LC-Net II/ADC equipado con detector de fotodiodo MD-2018 Plus y detector de índice de refracción RI-2013 Plus y columna Rezex ROA. La fase móvil empleada fue una solución al 0,005 N de H2SO4. Las condiciones de inyección han sido las siguientes: 40° C, 0,35 mL/min de flujo y un volumen de 20 µL. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 2.

Mediante ensayos de espectrofotometría de infrarrojo (FT-IR) se ha estudiado los cambios en las estructuras químicas de los materiales objeto de este en este trabajo. Para ello se ha empleado un espectrofotómetro con transformada de Fourier Nicolet Nexus 570 trabajando en transmisión directa mediante ATR mediante MKII Golden Gate SPECAC, los espectros se han obtenido en la región entre 4000 y 700 cm⁻¹ con una resolución de 4 cm⁻¹ y se han realizado 32 barridos. En la figura 1 se muestran los resultados obtenidos.



2.3. Caracterización mecánica

En este trabajo se han caracterizado mecánicamente las probetas objeto de estudio por flexión en tres puntos utilizando una maquina universal de ensayos mecánicos Instron modelo 4206 con célula de carga de 10 kN y ensayos de dureza mediante un durómetro Rockwell (HR-150A) siguiendo la norma UNE-EN_1534=2011.

Para el estudio de la rigidez del sistema (ks) se han realizado una serie de ensayos de indentación que nos ha permitido determinar, directamente, el desplazamiento debido únicamente a la flexión, según el trabajo desarrollado por Mujika [11]. Por otra parte, también se ha estudiado la posible influencia que sobre el ensayo pueda tener el módulo de cortadura (G). Para eliminar la influencia que los apoyos pueden tener sobre las probetas, y según recomendación de la norma UNE-EN 408:2011+A1, se han utilizado placas de acero de longitud no mayor de la mitad de la altura de la probeta.

3. RESULTADOS Y DICUSIÓN

Si se observan los resultados mostrados en la tabla 1, como después del proceso de termo tratado la humedad de ambas especies sufre un descenso brusco, siendo más acusado este descenso en el pino radiata (60%) que en el fresno (45,2%), mientras que la lignina sufre en ambos sistemas un incremento después del termotratado. El efecto del termotratado es más intenso sobre las hemicelulosas, sobretodo del pino radiata (45,5%) que sobre la α -celulosa (8,13% pino radiata y 16,9% fresno)

Probeta	Hemicelulo	α-celulosa	Lignina	Extraibles	Cenizas	Humedad
	sa	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
	(%)					
Pr ¹	23,61±0,87	45,15±1,15	27,65±0,68	$2,85\pm0,06$	0,27±0,01	15,85
						±0,10
PrT^2	12,89±0,49	41,48±1,01	40,20±1,11	4,77±0,79	0,26±0,01	$6,34 \pm 0,05$
Fe ³	19,1±0,87	48,49±1,15	28,80±0,68	4,08±0,06	0,49±0,01	$11,8\pm 0,14$
FeT ⁴	12,12±0,24	40,33±0,46	37,39±1,08	5,90±0,26	1,06±0,01	6,47 ±0,13

Tabla 1. Caracterización química

Nota: 1: Pino radiata sin tratar, 2: pino radiata termotratado, 3: fresno sin tratar, 4: fresno termotratado.

En ambos sistemas, ver tabla 2, presentan un descenso significativo en cuanto a la cantidad total hidrolizada después del proceso de termotratado, siendo más acusado dicho descenso en el pino radiata que en el fresno.

Probeta	CTH^1	Glucosa	Arabinosa	Xilosa	Ac. Acético
	(mg)	(%)	(%)	(%)	(%)
Pr	99,31±4,32	66,26±0,92	2,64±0,17	31,73±1,35	-
PrT	83,01±2,92	67,89±0,41	-	31,10±0,67	1,12±0,24
Fe	89,50±3,16	67,33±0,25	30,95±0,04	-	-
FeT	84,40±3,21	78,66±0,06	-	20,34±0,04	1,23±0,16

Tabla 2. Carbohidratos so	olubles obtenidos	después de la	hidrólisis ácida	(w/w)
---------------------------	-------------------	---------------	------------------	-------

1: Cantidad total hidrolizada





Fig. 1. Espectro de FT-IR, en la parte superior son correspondientes al pino radiata y en la parte inferior al fresno, en ambos casos sin tratar y termotratados.

Si se observan los espectros de la figura 1 se puede observar como la estructura química de ambos sistema presenta los mismos picos, aunque en algunos de ellos existe una ligera disminución pero ninguno desaparece después del termotratado.

Probeta	Densidad	Dureza	Cota de				
	(g/cm^3)	N/mm ²)	dureza				
Pr	0,59±0,03	5,18±0,70	14,72				
PrT	0,44±0,02	5,04±0,72	26,36				
Fe	0,61±0,03	11,21±2,58	29,91				
FeT	0,52±0,02	6,53±1,08	23,71				

Tabla 3. Propiedades de dureza Brinell

Los ensayos de dureza de los materiales sin tratar y termotratados presentan unos resultados curiosos. Por una parte el proceso de termotratado disminuye la densidad, ligeramente, en ambos materiales. Por otra parte, el proceso de termotratado disminuye significativamente la dureza del fresno que llega a perder cerca del 42% de su valor, pasando su comportamiento de madera dura a blanda en cuanto a esta propiedad; mientras que el pino radiata el decremento de la dureza es poco significativa después del proceso de termotratado, ver tabla 3.



	Tabla 4. Estudio de la rigidez							
	Modulo experimental			Módu	lo por re	gresión cu	úbica	
Span		(N	(IPa)			(M	Pa)	
(mm)				Probetas				
	Pr	PrT	Fe	FeT	Pr	PrT	Fe	FeT
250	9223±69	9426±39	10237±81	10015±80	9184	9695	10349	1013
								1
161,2	7262±53	6946±90	7269±92	7547±28	7200	6740	7206	7336
131,8	5806±63	5444±52	5641±51	5695±73	5969	5402	5594	5876
110,1	4915±42	4426±83	4552±46	4862±39	4852	4381	4558	4677
99,9	4303±32	3732±18	3822±23	3950±35	4260	3895	3876	4080
90,8	3677±22	3539±248	3431±34	3571±46	3703	3465	3404	3538

Tabla 4. Estudio de la rigidez



Fig. 2. Variación del módulo de flexión versus el span para el pino radiata sin tratar (Pr).

En la tabla 4 se muestran los resultados obtenidos por ensayos de flexión en tres punto a diferentes span para la determinación de la influencia del módulo de cortadura (G) sobre la rigidez del material, de la observación de los resultados se puede ver que la influencia para todos los sistemas es muy pequeña, además como se puede ver, en la misma tabla, los valores obtenidos del módulo por regresión cúbica se ajustan a los valores experimentales, como se puede observar en la figura 2 para el sistema Pr.

4. CONCLUSIONES

Los tratamientos hidrotérmicos causan cambios significativos en la composición química de la madera.

Ambos sistemas presentan un descenso significativo en la cantidad total hidrolizada. El proceso de termotratado afecta muy significativamente a la dureza del fresno.

El módulo de flexión mejora ligeramente en el pino radiata con el termotratado, mientras que el fresno sufre una ligera disminución.



AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer al Departamento de Desarrollo Económico y Competitividad del Gobierno Vasco (beca para la formación de jóvenes investigadores) y a la Universidad del País Vasco/Euscal Herriko Unibertsitatea por el soporte financiero de este trabajo de investigación mediante el proyecto Universidad-Sociedad (US13/07).

REFERENCIAS

1. C.A.S. HILL, (2006). Wood modification: Chemical, thermal and other processes, John Wiley & Sons, Chichester.

2. H. MILITZ, (2002). Thermal treament of wood, European processes and their background, International Research Group on Wood Preservation. Document No.IRG/WP/02-4021.

3. E. WINDEISEN, C. STROBEL, G. WEGENER, (2007). Chemical changes during the production of thermo treated beech wood, Wood. Sci. Technol. 41(6), pp. 523–536.

4. A.C. WIEDENHOEFT, R.B. MILLER, (2005). Structure and function of wood, in: R.M. Rowell (Ed.), Handbook of Wood Chemistry and Wood Composites, CRC Press, Boca Raton, pp. 9–35

5. D.P. KAMDEM, A. PIZZI, A. JERMANNAUD, (2002). Durability of heat-treated wood, Holz als Roh- und Werkstoff. 60. pp.1-6.

6. M. HAKKOU, M. PÉTRISSANS, A. ZOULALIAN, P. GÉRARDIN, (2005). Investigation of the reasons for the increase of wood durability after heat treatment based on changes of wettability and chemical composition, In Proceedings of the second European conference on wood modification ECWM, pp. 38-46.

7. R. HERRERA, X. ERDOCIA, R. LLANO-PONTE, J. LABIDI, (2014). Characterization of hydrothermally treated wood in relation to changes on its chemical composition and physical properties, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. 107, pp. 256-266.

8. L.E. WISE, M. MURPHY, A.A. D'ADDIECO, (1946). Chlorite holocellulose, its fractionation and bearing on summative wood analysis and studies on the hemicelluloses, Pap. Trade J. 122, pp. 35–43.

9. R. ROWELL, (1983). The Chemistry of Solid Wood, Advances in Chemistry Series, American Chemical Society, Washington, DC.

10. J.F. SEAMAN, J.L. BUBL, E.E. HARRIS, (1944). The quantitative saccharification of wood and cellulose, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 17(1) pp. 35–37.

11. MUJIKA F., (2007). On the effect of shear and local deformation in three-point bending tests. Polymer Testing, 26, pp. 869.



Propiedades a tracción y flexión de materiales compuestos reforzados con fibras de Copernicia yarey

D. Blanco¹, J.A. Mayugo², Y. Batista², A.T. Pérez-Rodríguez³ 1. CE-CAD/CAM, Facultad de Ingeniería, Universidad de Holguín, Cuba. 2. AMADE, Escuela Politécnica superior, Universidad de Girona, España.

3. Dpto. Física y Química, Universidad de Holguín, Cuba.

RESUMEN

Se ha realizado un estudio para determinar las propiedades mecánicas de materiales compuestos hechos con refuerzos de fibra natural de yarey en una matriz de resina de poliéster insaturado. Las fibras en forma de tiras tradicionalmente usadas para el tejido de sombreros, cestos y fondos de muebles, han sido extraídas de forma manual colocándose en capas entretejidas para fabricar el compuesto. La caracterización mecánica se realizó mediante ensayos de tracción y flexión según las normas ASTM D638 y ASTM D790 respectivamente. Se determinaron tensiones y deformaciones máximas, así como módulo de elasticidad a flexión.

PALABRAS CLAVE: Fibras naturales, yarey, propiedades mecánicas.

1. INTRODUCCIÓN

El uso de las fibras naturales para el refuerzo de los materiales compuestos ha recibido una atención creciente tanto por el sector académico como por la industria en los últimos años. Dentro de las fibras naturales se utilizan como refuerzo, con mayor o menor acierto, una gran cantidad de las mismas como yute [1], cáñamo [2-5], sisal, plátano, bambú, lino [6-8] y otras. Parte de la investigación previa en esta área se ha centrado en la caracterización de materiales compuestos reforzados con fibras naturales mediante la realización de ensayos de tracción y flexión [9].

El yarey (Copernicia yarey) es una planta de la familia arecaceae, de tronco delgado y corto, hojas plegadas, cuyas fibras en forma de tiras se emplean para tejer sombreros, cestas y otros artículos. Son palmeras de abanico que tienen entre 10 y 20 metros de altura con tallos de 40 a 60 centímetros de diámetro. Hasta el momento no existe conocimiento de su uso como refuerzo de materiales compuestos de matriz polimérica.

Este estudio tiene como objetivo determinar las propiedades mecánicas a tracción y flexión del material compuesto reforzado con fibras de yarey.



2. DETALLES EXPERIMENTALES

Se ha realizado la fabricación de un laminado mediante el uso de fibras naturales de yarey previamente tejidas. Las fibras se han embebido en una matriz de poliéster insaturado.

2.1 Fibra usada

Como fibra se ha usado yarey obtenido de la hoja seca, de la cual se cortan tiras de aproximadamente 7 mm de anchura que luego son utilizadas como material para obtener un tejido plano bidireccional como se observa en la figura 1. En trabajos previos realizados por los mismos autores [10] se ha obtenido que la resistencia de estas fibras en forma de tiras individuales es de aproximadamente 250 MPa.



Fig. 1. Tejido plano bidireccional de tiras de fibras de yarey

2.2 Resina y endurecedor

Se ha utilizado resina de poliéster insaturado, la cual fue suministrada por los Astilleros del Norte Oriental (ASTINOR, Cuba). Las principales características de esta resina se muestran en la tabla 1.

Tipo de Resina	Poliéster insaturado
Viscosidad (mPa.s):	300-370
Densidad (g/cm3):	1,10
Módulo / Resistencia de flexión (MPa):	3500 / 140
Relación de mezcla endurecedor (w/w):	100 / 30
Tiempo antes del desmoldeo (h)	24

Tabla 1. Características de la resina de poliéster insaturado

2.3 Proceso de fabricación

La preparación de los laminados se realizó de forma manual. Antes del proceso de laminado, los tejidos bidireccionales se colocaron en una estufa durante 3 horas a una temperatura de 75°C para asegurar su secado. Posteriormente se extendió una capa de cera desmoldeante sobre una superficie metálica plana para facilitar el proceso de extracción. Luego se extendió uniformemente la mezcla de resina-endurecedor de acuerdo con la dimensión requerida. Colocando posteriormente una capa del tejido bireccional, la mezcla de resina-endurecedor se aplicó sobre esta capa. Se repitió esta última operación hasta que fueron colocadas todas las capas deseadas.



Cumplido el proceso de curado en condiciones ambientales (28 °C y 93% RH) en las instalaciones dispuestas al efecto se obtuvieron laminados de 3 capas y aproximadamente 3,5 mm de espesor. De estos laminado mediante un proceso de corte se obtuvieron las probetas para los ensayos mecánicos.

3. ENSAYO DE MATERIALES COMPUESTOS

Se analizaron 5 especímenes a tracción y 5 a flexión con las siguientes dimensiones: 200 mm x 25 mm x 3,5 mm. En la figura 2 se muestra la cantidad de capas de las probetas y se aprecian algunos defectos producto al método de fabricación empleado para obtener los laminados. Dado que cada capa es bidireccional se ha obtenido un laminado del tipo $(0/90)_3$. Dada las dimensiones de las tiras de fibra y el ancho de la probeta se ha estimado que, distribuidas en sus 3 capas, hay aproximadamente 10,8 tiras de fibras a 0 grados de unos 7 mm de anchura y 0,31 mm de espesor.



Fig. 2. Número de capas e imperfecciones en las probetas

Los ensayos fueron realizados a una temperatura de $23\pm2^{\circ}$ C y $50\pm5\%$ de humedad relativa, sin acondicionamiento previo de las probetas. Utilizando una máquina de ensayo MTS Insight 100 kN con una célula de carga de 10 kN calibrada en un rango de 100%.

El ensayo de tracción fue realizado según la norma ASTM: D638, a una velocidad de ensayo de 3 mm/min. La sujeción se realizó mediante mordazas mecánicas apretadas manualmente.

Mientras que el de flexión fue basado en la norma ASTM: D790, a tres puntos, empleando rodillos de 5 mm de radio (superior e inferiores), una separación de 50 mm entre los rodillos inferiores y una velocidad de ensayo de 1,5 mm/min.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Propiedades de tracción

Se ensayó un lote de 5 probetas, fueron determinadas las siguientes propiedades mecánicas: carga de rotura, desplazamiento máximo, porcentaje de elongación y tensiones máximas. En la tabla 2 se observan los resultados obtenidos para cada una de estas propiedades. Las curvas Carga vs Desplazamiento se muestra en la figura 3.



Tabla 2. Tropicuades experimentales a tracelon							
Probeta	Carga de rotura (N)	Resistencia a tracción (MPa)	Desplazamiento máximo (mm)	Porcentaje de elongación			
Y3-3C_02	3841	43,2	3,88	2,59			
Y3-3C_03	3826	46,1	3,88	2,58			
Y3-3C_04	3795	46,4	2,94	1,96			
Y3-3C_05	3810	41,7	3,76	2,51			
Y3-3C_06	4283	51,0	3,78	2,52			
Prom.	3911	45,7	3,65	2,43			
Desv. est.	209	3,50	0,40	0,27			

Tabla 2. Propiedades experimentales a tracción



Fig. 3. Gráfico Carga vs Desplazamiento para los ensayos a tracción

En estos ensayos a tracción la rotura está dominada por las fibras orientadas a 0 grados. Teniendo en cuenta la carga soportada por las fibras individuales a 0 grados se puede determinar de forma analítica el valor teórico de la carga que deberían soportar las probetas. Sabiendo que la resistencia de las tiras de yarey es de 250 MPa [10] se estima que las tiras de fibra por si solas contenidas en cada probeta tienen una capacidad de carga nominal de 5800 N. Por lo tanto, se ha obtenido una eficiencia del 67% de capacidad de carga.

Esta baja eficiencia puede ser explicada por la inclusión de burbujas de aire en el proceso de laminado y la poca adherencia entre fibra y matriz.

4.2 Propiedades de flexión

Un lote de 5 probetas fue ensayado a flexión, con la finalidad de determinar las siguientes propiedades mecánicas: resistencia a flexión, deformación a flexión y módulo secante a flexión.



Los resultados obtenidos para cada espécimen se muestran en la tabla 3. En la figura 4 se observan las curvas Carga vs Deflexión. El módulo secante a flexión se determinó en el rango de deflexiones entre 0,1 mm a 0,6 mm.

Probeta	Carga de rotura (N)	Resistencia a flexión (MPa)	Deformación a flexión (mm/mm)	Módulo secante (GPa)
Y2-3C_01	160,1	32,6	0,018	2,93
Y2-3C_02	174,8	38,4	0,018	3,37
Y2-3C_03	169,2	45,1	0,026	3,17
Y2-3C_05	189,0	42,4	0,024	3,22
Y2-3C_06	149,5	29,2	0,025	2,52
Prom.	165,9	37,5	0,018	3,04
Desv. est.	14,8	6,6	0,004	0,33

Tabla 3. Propiedades experimentales a flexión





Durante la realización de estos ensayos se ha observado poca adherencia entre las fases, por lo que la rotura está dominada por la deslaminación fibra-matriz.

5. CONCLUSIONES

En este trabajo se presentó la fabricación de un nuevo material compuesto reforzado con fibras de yarey. A este compuesto se le realizaron ensayos de tracción y flexión para determinar sus propiedades mecánicas.

Se ha observado poca adherencia entre la fase de refuerzo y la fase de matriz. Además, las imperfecciones presentes, debido al método de fabricación, han provocado que los resultados no tengan la repetitividad deseada.



Futuros trabajos de investigación sobre este tema pueden estar dirigidos al empleo de otras técnicas de fabricación para determinar sus propiedades y establecer comparaciones entre ellas. También se tendría que investigar métodos para la mejora de la adherencia entre fibra y matriz.

REFERENCIAS

- 1. MISHRA, V., BISWAS, S. (2013). Physical and Mechanical Properties of Bidirectional Jute Fiber epoxy Composites. *Procedia Engineering*, 51, pp. 561 – 566.
- 2. LU, N., OZA, S. (2013). A comparative study of the mechanical properties of hemp fiber with virgin and recycled high density polyethylene matrix. *Composites: Part B*, 45, pp. 1651–1656.
- 3. SHIVNAND, H. K., LNAMDAR, P. S., SAPTHAGIRI, G. (2010). Evaluation of tensile and flexural properties of hemp and polypropylene based natural fiber composites. *2nd International Conference on Chemical, Biological and Environmental Engineering.*
- 4. ESPINACH, F.X., JULIAN, F., VERDAGUER, N., TORRES, LL., PELACH, M.A., VILASECA, F., MUTJE, P. (2013). Analysis of tensile and flexural modulus in hemp strands/polypropylene composites. *Composites: Part B, 47, pp. 339–343.*
- YAN, Z. L., WANGA, H., LAU, K.T., PATHER, S., ZHANG, J.C., LIN, G., DING, Y. (2013). Reinforcement of polypropylene with hemp fibres. *Composites: Part B*, 46, pp. 221–226.
- 6. MURALI MOHAN RAO, K., MOHANA RAO, K., RATNA PRASAD, A.V. (2010). Fabrication and testing of natural fibre composites: Vakka, sisal, bamboo and banana. *Materials and Design*, *31*, *pp*. 508–513.
- SRINIVASAN, V. S., RAJENDRA BOOPATHY, S., SANGEETHA, D., VIJAYA RAMNATH, B. (2014). Evaluation of mechanical and thermal properties of banana–flax based natural fibre composite. *Materials and Design*, 60, pp. 620–627.
- 8. BALEY, C. (2002). Analysis of the flax fibres tensile behaviour and analysis of the tensile stiffness increase. *Composites: Part A, 33, pp. 939–948*.
- FARUK, O., BLEDZKI, A. K., FINK, H. P., SAIN, M. (2012). Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000–2010. Progress in Polymer Science, 37, pp. 1552–1596.
- 10. BLANCO, D., BATISTA, Y., MAYUGO, J.A., PEREZ-RODRÍGUEZ, A. T. (2015). Análisis de resistencia y adherencia de tiras de fibras de Copernicia yarey. *En preparación*.



Fabricación de WPCs (Wood Plastic Composites) basados en una matriz polimérica natural de ácido poliláctico (PLA) y un refuerzo de cáscara de avellana

J. Balart, L. Sánchez, T. Boronat, V. Fombuena, D. García-García. Instituto Tecnológico de Materiales (ITM), Universitat Politècnica de València (UPV), España.

RESUMEN

El presente trabajo pretende avanzar un paso más en la fabricación de WPCs (Wood Plastic Composites) con un alto contenido en materiales renovables. Para ello se ha utilizado como matriz el ácido poliláctico (PLA), polímero de origen bio, que sustituye a las matrices de origen petroquímico. Como refuerzo se ha empleado el residuo generado por la industria del procesado de las avellanas, ya que esta industria genera grandes volúmenes de residuos en forma de cáscara. Se prepararon compuestos con diferentes proporciones (en peso) de cáscara de avellana: 90% de PLA y 10% de cáscara de avellana, 80-20, 70-30 y 60-40 respectivamente. Se ha procedido a una caracterización mecánica de los compuestos, mediante ensayos de flexión, dureza e impacto, para poder analizar la influencia de la cantidad de refuerzo introducido. Las fracturas obtenidas en el ensayo de impacto han sido analizadas mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM). A mayor cantidad de cáscara de avellana introducida, el módulo de flexión y la dureza aumentan mientras que la resistencia al impacto tiene el comportamiento contrario. Esto significa que la incorporación de cáscara de avellana provoca una rigidez del compuesto con respecto al PLA virgen.

PALABRAS CLAVE: WPC, ácido poliláctico, cáscara de avellana.

1. INTRODUCCIÓN

Hoy en día se requiere el diseño de nuevos materiales para su utilización en multitud de aplicaciones. Esto, unido a la conciencia ambiental existente actualmente en la sociedad hace que no todos los materiales sean válidos para todas las aplicaciones. Un ejemplo claro de este tipo de materiales son los materiales compuestos que imitan la madera. Se los conoce como WPCs -Wood Plastic Composites- (según Font et al. [1, 2]). Se trata de unos compuestos formados por una matriz plástica, normalmente de origen petroquímico, con un refuerzo celulósico derivado de la industria de la madera. Sectores como el de automoción, construcción, decoración, jardinería (según Font et al. [3]), etc., encuentran en estos compuestos sustitutos ideales a la madera.

Con la intención de obtener un WPC con un alto contenido en materiales renovables el presente trabajo se ha centrado en la sustitución de la matriz polimérica de origen petroquímico por otra de origen bio. Existe una gran variedad de materiales poliméricos



ecológicos tales como el TPS, PLA, PHB, PHBV, etc. El polímero escogido para ello ha sido el ácido poliláctico (PLA). Se trata de un poliéster alifático termoplástico procedente de recursos renovables como maíz, la patata o la caña de azúcar (según Font et al. [4]). Su procesado es similar al de los termoplásticos de origen petroquímico (extrusión, inyección, etc.) lo que lo hace ideal para multitud de aplicaciones. Entre todas sus propiedades mecánicas cabe destacar su extrema fragilidad lo que puede repercutir de manera directa en todos los compuestos de los que forma parte.

Como refuerzo celulósico se ha utilizado la cáscara de avellana (según Font et al. [5, 6]) procedente de la industria del procesado de avellana el cual genera grandes cantidades de este residuo, siendo empleado habitualmente como combustible, debido a su elevado poder calorífico, y como aditivo en piensos animales. La elección de este refuerzo plantea una nueva utilidad de dicho residuo muy en consonancia con el punto de vista medioambiental existente actualmente.

Con el fin de analizar la influencia de la adición de diferentes proporciones de cáscara de avellana sobre las propiedades mecánicas, los compuestos han sido sometidos a ensayos de flexión, dureza e impacto (según Font et al. [1, 7]). Sus fracturas han sido analizadas mediante microscopía electrónica de barrido (según Font et al. [8, 9].

2. EXPERIMENTAL

El PLA utilizado ha sido el Ingeo 6201D suministrado por NatureWorks LLC (Minnesota, US). El refuerzo procede de la cáscara de la avellana Corylus.

2.1. Procesado de materiales

Para el preparado de los compuestos, la cáscara de avellana fue triturada con un molino centrífugo. Tanto el PLA como la harina de cáscara de avellana fueron deshidratados a 60°C. Se prepararon cuatro formulaciones distintas de compuesto PLA-Avellana con las siguientes proporciones: PLA90-Avellana10, PLA80-Avellana20, PLA70-Avellana30 y PLA60-Avellana40. Estas mezclas fueron extruidas y a continuación inyectadas para la obtención de probetas normalizadas para poder caracterizar a los compuestos respectivos.

2.2. Caracterización mecánica y morfología de la fractura

La caracterización mecánica ha sido realizada con equipos específicos según la normativa establecida para cada caso. En la Tabla 1 se muestra un resumen del ensayo realizado, el equipo empleado y la normativa correspondiente.

rustu it Ensuyos, equipos y normativa						
Ensayo	Equipo	Normativa				
Flexión	Máquina Universal ELIB 30 (Ibertest, Madrid)	ISO 178				
Impacto	Péndulo Charpy (Metrotec, San Sebastian)	ISO 179				
Dureza	Durómetro 673-D (JBA, Barcelona)	UNE-EN ISO 868				
SEM	PHENOM (FEI Company, Holanda)					

Tabla 1: Ensayos, equipos y normativa



3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Propiedades mecánicas

La Figura 1 muestra la representación gráfica de los valores del módulo y de la resistencia para los diferentes compuestos obtenidos en los ensayos de flexión.



Fig. 1. Variación del módulo y de la resistencia a flexión tanto para el PLA puro como para los compuestos con diferentes proporciones de cáscara de avellana.

En la figura se observa que el módulo de flexión aumenta con el porcentaje de cáscara de avellana introducido. Para el PLA puro su valor es de 3,24 GPa, mientras que para el compuesto con un 30% en peso de cáscara de avellana es de 4,54 GPa. Esto representa un incremento del 40%. Este incremento llega a ser del 46% para el compuesto con 40% en peso de cáscara de avellana. El material adquiere mayor rigidez con el aumento del porcentaje de cáscara de avellana introducido. Por el contrario, la resistencia a flexión experimenta el compuesto con un 30% de cáscara de avellana. Esta disminución de los valores de resistencia a impacto son debidos a la falta de adhesión entre las partículas de harina de cáscara de avellana y la matriz polimérica de ácido poliláctico (PLA).

La tabla 2 muestra los resultados de los ensayos de impacto y dureza Shore D.



Tabla 2. Resultados ensayos de impacto y dureza Shore D						
Muestras (% en peso cáscara de avellana)	Resistencia a impacto (KJ m ⁻²)	Dureza Shore D				
0	16,5	70,2				
10	14,6	74,0				
20	12,4	75,6				
30	10,0	76,6				
40	8,7	78,4				

 Tabla 2: Resultados ensayos de impacto y dureza Shore D

La resistencia a impacto obtiene el valor más alto para el PLA puro (16,5 KJ m⁻²) descendiendo a continuación a medida que vamos añadiendo mayor porcentaje en peso de cáscara de avellana, hasta llegar prácticamente a la mitad para el compuesto con un 40 % de cáscara de avellana (8,7 KJ m⁻²). Este descenso es consecuencia de la mala interacción entre las partículas del refuerzo de cáscara de avellana y la matriz polimérica de origen bio. La dureza Shore D presenta un comportamiento contrario, es decir, sus valores aumentan con el porcentaje de cáscara de avellana introducido, siendo los compuestos más rígidos y duros respectivamente. El valor de dureza para el compuesto con 40% de cáscara de avellana es de 78,4 mientras que el correspondiente para el PLA puro es de 70,2.

3.2. Morfología de la fractura



Fig. 2. Morfología de la fractura por impacto de una muestra con el 30% de cáscara de avellana mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) a 3000X.



La Figura 2 muestra la morfología de la fractura de una muestra con el 30% de cáscara de avellana sometida a un test de impacto y analizada mediante microscopía electrónica de barrido. En ella se observa la falta de interacción entre el refuerzo celulósico de cáscara de avellana y la matriz de ácido poliláctico. Las partículas de refuerzo aparecen rodeadas de unos espacios huecos indicadores de esta falta de unión con la matriz. Habíamos observado con el análisis de las propiedades mecánicas que las resistencias al impacto y a flexión disminuían con el aumento de cáscara de avellana. Este comportamiento queda demostrado con el análisis SEM, ya que a mayor contenido de cáscara de avellana introducido hay mayor cantidad de huecos lo que repercute directamente en una mayor fragilidad de los compuestos.

4. CONCLUSIONES

Los compuestos obtenidos con refuerzo de cáscara de avellana y una matriz de ácido poliláctico resultan muy interesantes desde el punto de vista medioambiental ya por un lado son cien por cien biodegradables y por otro se le da una nueva utilidad a un residuo. Desde el punto de vista técnico no logran mejorar las propiedades mecánicas del PLA puro ya que los compuestos son más duros pero también más frágiles a mayor cantidad de cáscara de avellana introducido. La resistencia a flexión y a impacto disminuye con el aumento de partículas de cáscara de avellana introducidos. Este fenómeno se explica por la existencia de huecos entre el refuerzo y la matriz, lo que dificulta la interacción entre ambos. Debido a los bajos resultados obtenidos en cuanto a sus propiedades mecánicas, sus aplicaciones quedan reducidas a aquellas que no requieren grandes solicitaciones tales como jardinería, decoración, etc.

AGRADECIMENTOS

Esta investigación fue apoyada por el Ministerio de Economía y Competitividad - MINECO, Ref: MAT2014-59242-C2-1-R. Los autores también agradecen a la "Conselleria d'Educació, Cultura i Esport" - Generalitat Valenciana, Ref: GV / 2014/008 el apoyo financiero.

REFERENCIAS

- 1. LIU, R., ET AL., *Effects of Two Types of Clay on Physical and Mechanical Properties of Poly(lactic acid)/Wood Flour Composites at Various Wood Flour Contents.* Journal of Applied Polymer Science, 2013. 127(4): pp. 2566-2573.
- YUSSUF, A.A., I. MASSOUMI, AND A. HASSAN, Comparison of Polylactic Acid/Kenaf and Polylactic Acid/Rise Husk Composites: The Influence of the Natural Fibers on the Mechanical, Thermal and Biodegradability Properties. Journal of Polymers and the Environment, 2010. 18(3): pp. 422-429.
- 3. PETCHWATTANA, N. AND S. COVAVISARUCH, Mechanical and Morphological Properties of Wood Plastic Biocomposites Prepared from Toughened Poly(lactic acid) and Rubber Wood Sawdust (Hevea brasiliensis). Journal of Bionic Engineering, 2014. 11(4): pp. 630-637.
- 4. MUKHERJEE, T. AND N. KAO, *PLA Based Biopolymer Reinforced with Natural Fibre: A Review.* Journal of Polymers and the Environment, 2011. 19(3): pp. 714-725.



- 5. SALASINSKA, K. AND J. RYSZKOWSKA, *Natural fibre composites from polyethylene waste and hazelnut shell: dimensional stability, physical, mechanical and thermal properties.* Composite Interfaces, 2012. 19(5): pp. 321-332.
- XU, Y., ET AL., Nutritional composition and antioxidant activity in hazelnut shells from US-grown cultivars. International Journal of Food Science and Technology, 2012. 47(5): pp. 940-946.
- SHAH, B.L., ET AL., Effects of wood flour and chitosan on mechanical, chemical, and thermal properties of polylactide. Polymer Composites, 2008. 29(6): pp. 655-663.
- KIM, K.-W., ET AL., *Thermal and mechanical properties of cassava and pineapple flours-filled PLA bio-composites*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2012. 108(3): pp. 1131-1139.
- 9. SHIH, Y.-F. AND C.-C. HUANG, *Polylactic acid (PLA)/banana fiber (BF)* biodegradable green composites. Journal of Polymer Research, 2011. 18(6): pp. 2335-2340.



Caracterización fisicoquímica y mecánica de fibras naturales Colombianas como alternativa de refuerzo en materiales biocompuestos.

W. Mora¹, B. Ramón¹, A.Villamizar²

1. Departamento de Mecánica, Mecatrónica e Industrial, Grupo de Investigación en Ingeniería Mecánica (GIMUP), Universidad de Pamplona, Colombia.

2. Departamento de Ambiental, Civil e Ing. Química, Grupo de Investigación Agua, Aire y Suelo (GIIAS), Universidad de Pamplona, Colombia.

RESUMEN

Debido al incremento del uso de materiales provenientes de fuentes no renovables, la tendencia en el mundo está orientada en el uso de nuevos materiales amigables con el medio ambiente. En ese marco, el presente trabajo tiene como objetivo, la caracterización fisicoquímica y mecánica de fibras autóctonas Colombianas como: cañaflecha, palma estera, werregue, damagua, e iraca. Se determinaron los contenidos de lignina, celulosa y hemicelulosa a cada una de las fibras de acuerdo a las normas ASTM. Por otro lado, se realizaron ensayos de tracción obteniendo los valores como el módulo, la resistencia y el porcentaje de deformación. Los resultados demuestran una alta influencia entre las fibras estudiadas y en particular las fibras werregue se presentan como una de las candidatas para uso en refuerzo de materiales biocompuestos con matrices poliméricas, comparables con las fibras industriales como las de coco y abacá

Palabras clave: fibra natural, refuerzo, propiedades fisicoquímicas, esfuerzo, módulo de elasticidad.

1. INTRODUCCIÓN

En las últimas décadas, la investigación y la ingeniería han ido desplazando su interés de los materiales monolíticos a los materiales poliméricos reforzados con fibras. Estos materiales compuestos y en particular plásticos reforzados de fibras de aramida, fibra de carbono y fibra de vidrio, ahora dominan el sector aeroespacial, de ocio, las industrias automotrices, construcción y elementos deportivos. Las fibras de vidrio son las más utilizados para reforzar los plásticos debido a su bajo costo en comparación con las fibras de aramida y carbono. (Larbig et al .1998) [1].

El uso de fibras de vidrio ha traído impactos medio-ambientales principalmente en su fase final de su ciclo de vida, debido al desprendimiento descontrolada de emisiones de CO_2 a la atmosfera producto de la incineración de sus residuos en los vertederos. De otro lado, según Van Voorn et al., (2001) [2], las fibras de vidrio causan abrasión severa



en los equipos de proceso y su compuestos pueden transformarse en afiladas partes durante una colisión, provocando lesiones adicionales.

Las fibras naturales se proponen como una alternativa de materiales renovables que contribuya en la conservación del medio-ambiente. Principalmente, se han estudiado fibras naturales de tipo lignocelulósico como el sisal, coco, yute, ramio, hoja de piña (PALF), y kenaf, debido al potencial como material de refuerzo para la fabricación de compuestos en reemplazo de la fibra vidrio. Un número significativo de documentos científicos sobre compuestos de fibras naturales se han publicado como resultado de sus investigaciones en el comportamiento mecánico [3,4]. Otras propiedades deseables incluyen bajo costo, baja densidad, menos abrasión a los equipos (Toriz et al. 2002) [5].

Según el Instituto Alexander Von Humboldt (2009) [7], la diversidad biológica o biodiversidad es la variación de las formas de vida y se manifiesta en la diversidad genética de poblaciones, especies, ecosistemas y paisajes. Colombia tiene el 0,7% de la superficie continental mundial y en este área se encuentra el 10% de la biodiversidad del mundo, haciendo de Colombia un país "mega diverso", estimado entre 45.000 y 55.000 especies de plantas.

Varios trabajos de investigación se han llevado a cabo en la elaboración de un material biocompuesto a partir de la fibra naturales Colombianas como la fibra de plátano (Rodríguez et al. 2014) [8], caracterización micro-mecánica interfacial de un compuesto de ácido láctico reforzado con fibras naturales de cumare (Paez et al. 2011) [9] y la fractografía de un material compuesto reforzado con tejido de fibra de fique y matriz resina poliéster (Maranon. et 2009) [10], entre otros.

Con el objeto de estudiar nuevas alternativas de fibras naturales, en la siguiente investigación se contemplaron 5 tipos de fibras autóctonas Colombianas, con el propósito de obtener las propiedades físico-químicas y mecánicas, evaluando su viabilidad de uso como material de refuerzo en materiales biocompuestos con resinas poliméricas.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Materiales.

Las fibras naturales Colombianas que se evalúan fueron adquiridas en diversos lugares del territorio Colombiano directamente de los Artesanos y/o Indígenas que las utilizan para desarrollar las diferentes artesanías como se muestra en la figura 1. Estas fibras pertenecen a diversas clasificaciones y tienen las características que se enuncian en la tabla 1.



Fig. 1. Algunas fibras e Indígenas artesanos Colombianos.



Fibra	Procedencia y Artesanos	Usos artesanales.	fibra
Werregue	Bajo Calima, rio San Juan, Bajo		
astrocaryum	Choco	Cestería	Fibras de hojas cogollo
standleyanum	Región pacifica		
-	Indígenas Woonan y Embera		
Domoguo	Choco y Guaviare	Bolsos, carteras,	
(tala da árhal)	Región Amazónica y Pacifica	correas, manillas,	
(tela de alboi)	Artesanos e Indígenas Quibdó y	sombreros, flores.	Fibra de corteza
pouisenia armaia	San José del Guaviare		
Coño flocho	Monteria, Tuchin		
Calla fiecila	Región Caribe	Sombrero	Fibras de hojas
gynerium sagiitatum	Artesanos e Indigenas Sinúes	vueltiao, carteras,	
		manillas, bolsos	
	Caldas	Sombrero	
Iraca	Región andina	aguadeño, bolsos,	Fibras de hojas del cogollo
carludovica palmata	Artesanos de Aguadas	billeteras,	
_		manillas	
Palma estera	Cesar		
astrocaryum malybo	Región Caribe	Bolsos, carteras,	Fibras de hojas
	Artesanos Chimichagua	esteras y tapetes.	

Fabla	1.	Fibras	Colon	ibianas	obieto	de	estudio.
		1 101 405	COION	10100100	objeco	uv	cottaio

2.2. Métodos.

2.2.1. Caracterización físico-química.

Para los diferentes procedimientos se utilizó mezcla de etanol, tolueno y ácido sulfúrico (72%), 1 g de muestra de fibra molida 425 mm, tamiz (40 mallas) colocada en un dedal para realizar la mediante un equipo soxhlet, variando las especificaciones según la norma aplicada.

14,		o i ni pura caracterizacio	i listeo quillitea.
Norma lignina	ASTM D1 106-56	Aparato de Extracción de forma compacta de Soxhlet - Un frasco de extracción	
Norma α-celulosa	ASTM D 1103-60	Soxhlet, que tiene una capacidad de 250 mL.	
Norma holocelulosa	ASTM D 1104-56	Soxhlet, de 45 a 50 mm en el interior de diámetro, con una	
Norma extractos	ASTM D 1105-96	del sifón de aproximadamente 100 ml y un tubo sifón aproximadamente 55 mm de altura.	S
Norma humedad	ASTM D 1110-56	Balanza analítica, mufla equifar	220 V
Norma cenizas	ASTM D 1102-56	Balanza analítica , mufla equifar	EQUIFAR

Tabla 2. Normas ASTM para caracterización físico química.



2.2.2. Caracterización mecánica.

Las fibras naturales fueron ensayadas a tracción en una máquina universal con capacidad de 600kNI y un juego de accesorios para pruebas de tensión de fibras como se muestra en la figura 2. Las condiciones iniciales para los ensayos fueron a temperatura ambiente y una velocidad de deformación a 1mm/min conforme lo exige la norma. ASTM D3822 / D3822M-14



Fig. 2. Máquina Universal Shimadzu de ensayos UH 600 kNI y accesorio de tensión para fibras.

3. RESULTADOS Y DISCUSION

3.1 Resultados de la caracterización fisicoquímica.

Los valores de lignina, Celulosa (α -celulosa), hemicelulosa (holocelulosa), extraíbles, cenizas y humedad de las fibras, se realizó mediante un ensayo y dos replicas bajo norma. Los resultados se presentan a continuación en la tabla 3.

Fibra	Cenizas (%)	Humedad (%)	Extraibles (%)	Lignina (%)	Celulosa (%)	Hemicelulosa (%)
Werregue	1,38	6,45	13,88	18,54	11,81	47,94
Damagua	7,49	8,16	16,43	5,82	46,28	15,82
Caña flecha	5,42	7,81	12,57	29,74	19,78	24,68
Iraca	6,73	7,95	12,87	32,61	25,55	14,29
Palma estera	4,16	7,02	28,90	40,42	15,17	4,33

Tabla 3. Propied	lades físico-	-químicas de	fibras naturales	Colombianas.
------------------	---------------	--------------	------------------	--------------

En la tabla, los resultados obtenidos muestran contenidos de altos de lignina para las fibras palma estera, iraca y caña flecha, mientras que, los contenidos de celulosa fueron más marcados en la fibra de damagua. En relación con las fibras de uso industrial la diferencia se presenta en el contenido de celulosa. Estos valores son importantes teniendo en cuenta que el contenido de humedad depende de la fase no cristalina y el contenido de vacíos de la fibra, considerando que la principal desventaja que tiene los compuestos de fibras naturales es su naturaleza hidrofilica según (Omar et al. 2012) [10].


3.2 Resultados de las pruebas mecánicas.

El desarrollo del diseño de experimentos permitió seleccionar 15 réplicas por cada fibra para obtener los esfuerzos máximos a tensión, el módulo de elasticidad y la deformación máxima a una velocidad de deformación de 1mm/min con pretensión manual. Los resultados son presentados en la tabla 4.

Área transversal de la fibra (mm)	Tipo de fibra	Longitud calibrada de la fibra (mm)	Módulo Elástico (Gpa)	Resistencia máxima a tensión (Mpa)	Deformación (%)
0,27 x 1,4	Werregue	20	$5,5149 \pm 4,9$	$220,23 \pm 161,62$	29,69% ± 24,33
0,93 x 2	Damagua	20	$0,216 \pm 0,35$	19,153 ± 16,31	$20,64\% \pm 9,45$
0,16 x 2	Cañaflecha	20	$2,94995 \pm 1,74$	161,154 ±103,23	37,28%±14,8
0,4 x 0,74	Iraca	20	8,4136 ± 5,82	81,714 ±122,7	$7,89\% \pm 5,2$
0,27 x 2	Palma estera	20	$2,5825 \pm 1,26$	87,152 ± 96,39	$24,39\% \pm 15,2$

Tabla 4. Propiedades mecánicas de las fibras Colombianas

En la tabla 4, los valores de las pruebas mecánicas determinaron la rigidez, resistencia máxima y el porcentaje de deformación para las fibras en estudio. El mejor comportamiento con respecto al módulo de Young fue más representativo en las fibras de iraca, mientras que la resistencia máxima fue obtenida en las fibras de werregue. De otro lado, la máxima deformación se evidenció en la fibra de caña flecha. De acuerdo a los resultados, la fibra de werregue se presenta como la mejor alternativa para uso en refuerzo de materiales biocompuestos con matrices poliméricas, comparables con las fibras industriales como se muestra en la figura 3.



Fig. 3. Comparativo de la propiedades mecánicas de las fibras Colombianas y las uso industrial



4. CONCLUSIONES

En el siguiente trabajo de investigación queda demostrado la influencia entre los constituyentes de las fibras naturales y sus propiedades mecánicas. Para alguna fibras objeto de estudio, los contenidos de lignina fueron altos y según la literatura no son favorables para combinarlos con resinas poliméricas debido a su alto carácter hidrófilo y por ende en una pobre adhesión fibra-matriz. Sin embargo, las fracciones de hemicelulosa de otras fibras como el werregue, y caña-flecha son apreciables y por tanto, se observan aumentos muy significativos en las propiedades mecánicas. Como conclusión importante, las fibras naturales Colombianas analizadas en el siguiente estudio arrojan valores de resistencia mecánica muy similares a otras fibras naturales de uso industrial como las de coco y abacá. Convirtiendo a la fibra de werregue en una candidata óptima para ser utilizada como refuerzo.

REFERENCIAS

- 1. LARBIG H, SCHERZER H, DAHLKE B, POLTROCK R. (1998) Natural fibre reinforced foams based on renewable resources for automotive interior applications. *Journal of Cellular Plastics;34 (July/ August). pp. 361–79.*
- 2. VAN VOORN B, SMIT HHG, SINKE RJ, DE KLERK B. (2001). Natural fiber reinforced sheet molding compound. Composites: Part A;32. pp. 1271_9.
- 3. SHERMAN LM. Natural fibers: the new fashion in automotive plastics. *Plast Technol 1999;45 (10)* pp. 62–8.
- SYDENSTRICKER TH, MOCHNAZ S, AMICO SC. (2003). Pull-out and other evaluations in sisal-reinforced polyester biocomposites. Polym Test; 22(4) pp. 375– 80.
- 5. TORIZ G, DENES F, YOUNG RA. (2002). Lignin-polypropylene composites. Part 1: composites from unmodified lignin and polypropylene. *Polym Composite; 23(5).* pp. 806–11.
- 6. POLÍTICA NACIONAL DE BIODIVERSIDAD. (2009). República de Colombia. Ministerio del medio ambiente. Departamento nacional de planeación. Instituto "Alexander Von Humboldt".
- RODRÍGUEZ S. LADY J, ORREGO A CARLOS E, SARACHE C WILLIAM A. (2014). Elaboración de un material biocompuesto a partir de la fibra de plátano, Universidad Nacional de Colombia. Departamento de Ingeniería Industrial, Manizales, Colombia.
- 8. PAEZ DIANA C (2011). Caracterización micro mecánica interfacial de un compuesto de ácido láctico reforzado con fibras naturales de cumare. Facultad de ingeniería mecánica. Universidad de los andes. Bogotá.
- 9. MARANON L ALEJANDRO. (2009). Fractografía de la fibra natural extraída del fique y de un material compuesto reforzado con tejido de fibra de fique y matriz resina poliéster. Colombia, *Revista Latinoamericana De Metalurgia Y Materiales ISSN: 0255-6952, vol: S1 fasc: 1 pp. 57 67*
- OMAR FARUKA, ANDRZEJ K. BLEDZKIA, HANS-PETER FINK, MOHINI SAIN. (2012). Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000–2010. Progress in Polymer Science 37 pp. 1552–1596. Germany.



Características mecánicas de materiales compuestos con fibras de posidonia oceánica

<u>A. Carbonell-Verdu</u>, M.D. Samper, O. Fenollar, J.M. Ferri, N. Montanes Instituto de Tecnología de Materiales (ITM), Universidad Politécnica de Valencia (UPV), Campus de Alcoy, Alicante, España. alcarve1@epsa.upv.es

RESUMEN

El continuo interés por los biomateriales nos ha llevado al desarrollo de materiales poliméricos de procedencia no petroquímica con el objetivo de introducirlos en sectores como juguete, embalaje y construcción. En este trabajo se han realizado plásticos reforzados con fibras celulósicas "Wood Plastic Composites" (WPC). Los WPC están compuestos por fibras de posidonia oceánica (PO) recogida de la playa y como matriz bio polietileno (BioPE) conseguido de la caña de azúcar; en definitiva un WPC obtenido de recursos naturales renovables.

En este trabajo se pretenden realizar 6 materiales, todos ellos con la misma cantidad de fibra de PO, pero diferentes porcentajes de BioPE y 3 aditivos como son la sepiolita, almidón termoplástico (TPS) y "polyethylene-graft-maleic anhydride" (PEgMA). Las propiedades térmicas de los 6 WPC fueron estudiadas mediante las técnicas de calorimetría diferencial de barrido (DSC) y termogravimetría (TGA); el análisis DSC mostró el punto de fusión entre 131 y 135°C en todas las muestras ensayadas. La caracterización mecánica indicó un aumento del módulo de elasticidad en todos los WPC frente al BioPE, destacando el máximo valor del módulo en los WPC que incorporan 1% de cada uno de los 3 aditivos. La interacción fibra-matriz se evaluó sobre la superficie de fractura de las muestras mediante microscopía electrónica de barrido. El objetivo de este trabajo es analizar la influencia de los aditivos en los WPC.

PALABRAS CLAVE: Materiales Compuestos, Posidonia Oceánica, Bio Polietileno, propiedades mecánicas.

1. INTRODUCCIÓN

La planta marina conocida como Posidonia oceánica se encarga de la prevención de la erosión del litoral y protección de la fauna [1]. En este trabajo se pretende aprovechar la posidonia que llega a las costas en otoño en grandes cantidades, contribuyendo a la limpieza de las líneas de playa y al medio ambiente al evitar su incineración. Se trata pues de utilizar una especie aparentemente poco fructuosa cuyo aprovechamiento actual se reduce, meramente, a compostaje para ciertas tierras ya que, incluso después de su lavado, retiene grandes cantidades de sal marina.

La procedencia petroquímica y no biodegradable de la mayoría de materiales



poliméricos ha propiciado la aparición de plásticos reforzados con fibras naturales "wood plastic composites" (WPC), dando lugar a nuevas posibilidades industriales. Con el objetivo de conseguir un material biodegradable y no contaminante, la PO se adiciona a una matriz termoplástica de Polietileno de origen renovable [2]. Los WPC se presentan como una alternativa a la madera, mejorando algunas propiedades como mayor vida útil y menor mantenimiento [3]. Los WPC pueden utilizarse para crear atractivos materiales para uso en el sector de la construcción, automóvil, náutico y suelas de calzado. [4]

La utilización de fibras naturales en el WPC genera una baja compatibilidad de éstas con la matriz. Mediante la combinación de tres aditivos como la sepiolita, almidón termoplástico (TPS) y "polyethylene-graft-maleic anhydride" (PE-g-MA) en diferentes porcentajes se pretende mejorar la interacción fibra-matriz lo cual repercute en las propiedades mecánicas conseguidas [5].

2. MÉTODOS EXPERIMENTALES

2.1 Materiales empleados en los WPC

El material termoplástico utilizado como matriz es el BioPE SHA7260, fabricado por Braskem (Braskem Ideasa, Sao Pablo, Brasil). Contiene un 94% de origen renovable con un índice de fluidez de 20 g/10 min a 190° y una densidad de 0,955 g/cm³. Estas características le confieren buenas propiedades de extrusión y moldeo por inyección. La fibra utilizada es Posidonia Oceánica, figura 1, obtenida de las costas valencianas.



Fig. 1. Posidonia Oceánica

Tras la recolección, la PO se sometió a una serie de etapas, figura 2, antes de pasar al proceso de extrusión e inyección con el BioPE y los diferentes porcentajes de los 3 aditivos.



Fig. 2. Esquema de la preparación de la PO.



2.2 Fabricación de los WPC

En primer lugar se procedió al pesado de las distintas cantidades de BioPE, PO y los 3 aditivos como se observa en la tabla 1. Seguidamente, se introdujeron en la extrusora de doble usillo a 30 rpm. La extrusora tiene cuatro zonas cuyas temperaturas son 165, 170, 175 y 180 °C respectivamente. Posteriormente, la granza resultante de introducir las mezclas obtenidas con la extrusora en el molino industrial, se introdujo en la máquina de moldeo por inyección (Meteor 270/75, Mateu y Solé, Barcelona, España), con una temperatura de inyección de 190 °C. Tras inyectar la granza en un molde de acero, se consiguieron dos tipos de probetas. Las primeras son probetas estándares para ensayos de tracción y las segundas muestras rectangulares de 80x10x4 mm para los ensayos de resistencia al impacto y dureza.

Designación	%PO	%BioPE	% PEgMA	% TPS	% Sepiolita
BioPE	0	100	0	0	0
WPC-1,2PEgMA	40	58,8	1,2	0	0
WPC-3 PEgMA	40	57	3	0	0
WPC-0,6TPS-0,6Sep	40	58,8	0	0,6	0,6
WPC-1,5TPS-1,5Sep	40	57	0	1,5	1,5
WPC-0,4PEgMA-0,4TPS-0,4Sep	40	58,8	0,4	0,4	0,4
WPC-1 PEgMA-1TPS-1Sep	40	57	1	1	1

Tabla 1. Composición de los WPC

3. RESULTADOS Y DISCUSIONES

La tabla 2 resume las propiedades mecánicas de los diferentes WPC y del BioPE virgen. El módulo de elasticidad mejora para todas las formulaciones propuestas con respecto al BioPE aunque, sin embargo, no se observan grandes diferencias entre los 6 WPC conseguidos, a destacar el máximo valor del módulo para el WPC que incorpora un 1% de los 3 aditivos. De igual manera ocurre en el caso de la resistencia a tracción, donde la mayor resistencia de los 6 WPC se obtiene en el mismo material, siendo ésta de 16,37 MPA, pero nunca llegando a los 19,6 MPA del material inyectado solamente con BioPE. En cuanto al alargamiento de las muestras, se reduce considerablemente como consecuencia del aumento de la fragilidad en todos los materiales compuestos. En general los valores obtenidos de absorción de energía son muy similares en todos los WPC aunque se pueden destacar los 7 kJ/m² conseguidos con el WPC-1PEgMA-1TPS-1Sep, donde al incorporar un 1% de cada uno de los 3 aditivos, se consigue la mayor resistencia al impacto, representando un incremento de 269% frente al BioPE virgen.

Muestra	Resist. Tracción (MPA)	Módulo Elasticidad (MPA)	Alargam. (%)	Resist. Impacto (kJ/m ²)
BioPE	19,6±0,2	373±8,6	520,1±8,7	2,6±0,25
WPC-1,2PEgMA	15,46±0,04	837,02±25,24	2,82±0,26	6,08±0,32
WPC-3 PEgMA	15,21±0,38	908,28±3,45	3,35±0,36	6,83±0,24
WPC-0,6TPS-0,6Sep	14,46±0,74	866,39±27,04	4,46±0,24	6,75±0,28
WPC-1,5TPS-1,5Sep	14,31±0,64	917,91±18,46	3,63±0,51	6,08±0,15
WPC-0,4PEgMA-0,4TPS-0,4Se	15,75±0,27	961,22±43,35	3,67±0,27	6,17±0,22
WPC-1PEgMA-1TPS-1Sep	16,37±0,41	1027,65±18,18	3,54±0,51	7±0,31

 Tabla 2. Propiedades mecánicas de los WPC



Durante el análisis termogravimétrico que se muestra en la figura 3, se pueden observar los 6 WPC, el BioPE sin posidonia y la posidonia oceánica. A 70°C se inicia el primer proceso con pérdida de masa, representativo de la eliminación de agua contenida en la muestra. En la PO ocurre entre 70 y 150°C, con una pérdida de humedad del 10%. La pérdida de humedad viene condicionada por la cantidad PO presente en la muestra, en este caso todas los WPC contienen un 40% de PO, reflejándose en una pérdida entre el 1 y 2,5 % para los 6 materiales. La degradación de la PO se produce entre los 240°C y los 500°C, llegando a ser un 60% de la masa total. La degradación del BioPE sin posidonia empieza a perder masa a 350°C llegando a un 93% de pérdida a 530°C. Observando las curvas de los 6 WPC, se aprecian diferentes escalones de pérdida de masa, el primero pertenece a la degradación de la posidonia y el segundo a la pérdida de peso por la degradación de la matriz polimérica. En cuanto a la perdida de posidonia, empieza alrededor de 240°C y la del BioPE a 350°C, observándose en los 6 WPC, con algunas diferencias como en el caso del WPC-0.6TPS-0.6Sep donde la pérdida de peso de la posidonia es mayor, llegando a los 700°C con un residuo menor que todos los otros WPC. A 700°C se aprecia como el WPC-1,5TPS-1,5Sep deja el mayor porcentaje residual de los 6, pero sin llegar al de la posidonia.



Fig. 3. Termogramas TGA de los distintos WPC formulados

La comparativa DSC realizada en la tabla 3 entre el BioPE sin posidonia y los WPC con la misma cantidad de posidonia, variando el porcentaje de aditivos, muestra la temperatura de fusión, el punto de degradación y el valor de la entalpía. La temperatura de fusión entre el BioPE sin PO y los WPC no muestra ninguna diferenciación significativa. El punto de fusión de todas las muestras se encuentra entre 131 y 135°C y el pico endotérmico entre 92,3 y 109,9 J/g, nunca llegando a los 132,6 J/g del BioPE sin posidonia. Estos resultados nos indican que la carga absorbe calor, con lo cual, al añadir PO la entalpia disminuye en todos los WPC. El punto de degradación de la PO y del BioPE es muy similar; no obstante, al incorporar un 40% de PO en todos los WPC, el punto de degradación disminuye con respecto a los materiales base.



Muestra	Temperatura Fusión Tm (°C)	Entalpía ΔH (J/g)	Punto Degradación (°C)
PO	-	-	235
BioPE	135	132,6	238
WPC-1,2PEgMA	131,4	105,6	228,7
WPC-3PEgMA	132,5	94,7	226,9
WPC-0,6TPS-0,6Sep	132,6	94,8	226,8
WPC-1,5TPS-1,5Sep	135,4	109,9	232,3
WPC-0,4PEgMA-0,4TPS-0,4Sep	133,4	93,8	226,1
WPC-1PEgMA-1TPS-1Sep	133,5	92,3	229,2

\mathbf{r}	Tabla 3. Valore	s obtenidos de los	ensavos DSC a los	diferentes WPC	formulados
--------------	-----------------	--------------------	-------------------	----------------	------------

Tras la realización de los ensayos de impacto se ha procedido al estudio morfológico de las superficies de fractura mediante microscopía electrónica de barrido. La figura 4 muestra una marcada dispersión de tamaños, con diferencias entre la interacción fibramatriz en las dos imágenes. En la figura 4a), correspondiente al WPC-1,2PEgMA, se observan huecos entre la fibra y la matriz reflejándose en las peores propiedades mecánicas de todos los materiales ensayados como se ha indicado anteriormente. Por el contrario, la figura 4b), correspondiente al WPC-1PEgMA-1TPS-1Sep, indica una continuidad alrededor del perímetro de la fibra, sin huecos entre la fibra-matriz y se refleja en las mejores propiedades mecánicas conseguidas.



Fig. 4. Sem 200x de la superficie de fractura de las probetas de impacto. a) WPC-1,2PEgMA, b) WPC-1PEgMA-1TPS-1Sep



4. CONCLUSIONES

La utilización de la Posidonia Oceánica (PO) que llega a las costas y se presenta como un inconveniente para el turismo y un gasto para su retirada, permite conseguir "Wood Plastic Composites" (WPC) con alta rigidez. Los WPC se presentan como una alternativa a la madera, pudiéndose utilizar en diversas aplicaciones, tanto en exterior como interior. En cuanto a las propiedades mecánicas, el módulo de elasticidad y resistencia al impacto mejora para todas las formulaciones propuestas con respecto al BioPE virgen, consiguiéndose el máximo valor en el WPC que incorpora un 1%PEgMA-1%TPS-1%Sep. Estos resultados se explican observando la interacción fibra – matriz mediante las imágenes SEM, donde la muestra que incorpora un 1% de los 3 aditivos no presenta huecos entre la fibra y la matriz. En definitiva, el WPC 1%PEgMA-1%TPS-1%Sep, con la combinación de un 1% de cada uno de los 3 aditivos, ofrece las mejores propiedades mecánicas y al igual que el resto de los WPC una naturaleza no contaminante.

REFERENCIAS

- C. COCOZZA, A. PARENTE, C. ZACCONE, C. MININNI, P. SANTAMARIA, T. MIANO, (2011), Chemical, physical and spectroscopic characterization of Posidonia oceanica (L.) Del. residues and their possible recycle, Biomass & Bioenergy, 35, pp. 799.
- D. GARCÍA-GARCÍA, A. CARBONELL, M.D. SAMPER, D. GARCÍA-SANOGUERA, R. BALART, (2015), Green composites based on polypropylene matrix and hydrophobized spend coffee ground (SCG) powder, Composites Part B: Engineering, 78, pp. 256.
- 3. B. FERRERO, V. FOMBUENA, O. FENOLLAR, T. BORONAT, R. BALART, (2014), Development of natural fiber-reinforced plastics (NFRP) based on biobased polyethylene and waste fibers from Posidonia oceanica seaweed, Polymer Composites, pp. n/a.
- 4. S.H.A. FINI, F. ERCHIQUI, M. FARZANEH, (2015), Investigating the elastic deformation of wood-plastic composites at cold temperature using the bubble inflation technique, Journal of Thermoplastic Composite Materials, 28, pp. 431
- M.D. SAMPER-MADRIGAL, O. FENOLLAR, F. DOMINICI, R. BALART, J.M. KENNY, (2015), The effect of sepiolite on the compatibilization of polyethylenethermoplastic starch blends for environmentally friendly films, Journal of Materials Science, 50, pp. 863.



1063

Thermosetting composite 50% bio-based reinforced with nanocellulose films (MFC)

M. Redondo¹, J. Martinez¹, L.A.Pineda¹, A. Tejado², J. Hidalgo², G. Siqueira³ 1. Advance Composite Fibers (ACF) 2. TECNALIA 3. EMPA

ABSTRACT

INNOBITE is a European project aimed at producing a bio-composite thermosetting polymer matrix based on lignin extracted from natural waste microfibrillated films reinforced with cellulose obtained from wheat straw. The final product may have application in the construction sector for certain non-structural elements with load-bearing capacity.

The aim is to provide added value to the waste generated in other industries and convert them into starting materials for the manufacture of new biodegradable composites, thus lessening their environmental impact. These commodities gain value every day. The extraction processes of these raw materials are among the processes called "bio-refinery" whose advantage is the reduction of energy consumption and environmental friendliness.

KEY WORDS: Bio-composite, cellulose, lignin, panel, wheat straw.

1. INTRODUCTION

INNOBITE project will transform urban and agricultural waste into high performing resource efficient products for the construction sector. The project finds innovative support in two ideas: (1) adding value to the inorganic fraction of wheat straw and (2) Obtaining highly cellulose nanofibers out of recycled paper. Once isolated via processes environmentally friendly, renewable these two compounds will be used as high-performance additives for the development of a new series of bio-composites. Other commercial bio-plastics as well as the two major fractions of wheat straw, cellulose and lignin, will be incorporated into such materials (cellulose after chemical modification and lignin after being polymerized into a thermosetting resin). In the same way as wood, which is at the same time biodegradable and exceptional building material, the use of plant-derived products will increase the biodegradability of the biomaterials.

Wheat is by far the most abundant crop in Europe (more than 22 million ha in 2010 [1]. Millions of tons of residual wheat straw are thus generated every year, an incredible



treasure in the right hands: wheat straw contains roughly 10% silica, 40% cellulose, and 20% lignin. Cellulose and lignin can find a valuable application in composites though their conversion into MFC and lignin-based resins following both well-known and cutting edge recipes. The used of the mentioned natural components in composite formulations will improve current solutions for panel for indoor structures because the biodegradability of these products will increase as well.

Lignin isolated from wheat straw with an eco-friendly process avoiding the use of high temperatures or strong acids. Several physic-chemical operations, such as mild thermal pre-treatments of wheat straw or extraction with water/alcohol mixtures from the residual product were performed. Lignin was incorporated into a thermosetting resin that will be used as a matrix of the biocomposite reinforced with nanofibrillated cellulose films. A commercial bio-epoxy resin was selected, a 2-component system composed of epoxy prepolymer (Part A) and amine hardener (Part B). This epoxy matrix is certified to contain at least 21wt% biobased content, mainly coming from epoxidized vegetable oils. Besides excellent processing characteristics, the final mechanical properties that it offers are probably not enough for the more demanding typical epoxy applications (namely reinforcement of big structures such as bridges) but highly superior to the moderate requirements of the project target: indoor compartmentalization. For the last decade, lignin-based resins have also been developed at lab scale but almost none have jumped into the industrial level. One of the few exceptions is the thermoplastic product called ArboformTM developed and commercialized by one of INNOBITE partners TECNARO.

Cellulose fibre wall is thus a compounded material mainly composed of cellulose microfibers (d~40-100 nm), arranged in different orientations, embedded in a polymeric network of hemicelluloses, pectins and lignins [2, 3]. The microfibres themselves are composed of several nanofibrils (d~2-10 nm) made themselves of crystalline and amorphous domains. Whether these domains are disposed in an alternating configuration or in a core-shell distribution [4, 5, 6] is still an open question. Finally, cellulose nanofibrils from different sources are known to have different diameters and thus a different number of elementary chains associated with them. Although it sometimes leads to confusion, cellulose nanofibrils are generally called microfibrillated cellulose (MFC), and such nomenclature is also adopted in this project. MFC are then the primary complete building entity in the hierarchy of plants [7]. From the point of view of Materials Science their slenderness, with small diameter and very high aspect ratio (length/diameter ratio), makes them ideal to be used as reinforcing elements [8]. Furthermore, by themselves they are also ideal to form strong and transparent films [9, 10] which compete with polymeric ones.

However, there are still two major problems that require solution before considering real-world applications for the MFC: first, finding an efficient and energetically favorable way to isolate them. Existing methods [11, 12] make use of a considerable amount of mechanical energy to disrupt the fibre wall, a process that, in addition to other environmental implications, requires a high energy input and high cost. The second step to be mastered has to do with the problem of dispersing hydrophilic MFC into hydrophobic media. Despite several strategies that have been developed to minimize this effect, such as grafting hydrophobes onto them or coating them with



surfactans [13], the high crystallinity and scarcity of reactive groups (hydroxyls are poorly reactive) is often an issue.

In recent years, the use of enzymatic or chemical pretreatments on cellulose fibres has become popular with the aim of reducing the amount of mechanical energy required to liberate the nanostructures. Alternatively, the introduction of carboxylate groups (-COO) onto the surface of the nanofibrils leads under mild alkaline conditions to the appearance of repulsive forces that also weaken the structure. In this direction the preferred pathway is the 2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl (TEMPO) radical-mediated oxidation with hypochlorite and chlorite salts as the most common oxidizing agents [14] by which one of the three hydroxyl groups in the accessible glucose units of cellulose is converted to a carboxylic group. Both enzymatic and chemical modifications allow reducing the disintegration energy of cellulose fibres from somewhere in the order of 100 kWh/kg11 for unmodified cellulose preparations to as little as 1-2 kWh/kg depending on the extent of the treatment. These new limits are comparable with those required to produce so called mechanical pulps out of wood [15] which means that are industrially viable.

2. MATERIALS AND PROCEDURE

2.1 Lignin based resin (L-TS)

Supersap INF Epoxy system-clear purchased by Entropy Resins Ltd. was the commercial solution. It is a two component system composed of epoxy prepolymer (Part A) and amine hardener (Part B). This epoxy matrix is certified to contain at least 21wt% bio-based content, mainly coming from epoxydized vegetable oils.

Lignin-epoxy formulations were prepared by mixing wheat straw lignin initially with Part A, followed by mixing with Part B. Prior to this; lignin was sieved through a 250µm mesh to avoid the presence of large particles thus promoting a homogeneous distribution of lignin.

Several samples with different lignin content were studied to decide the best formulation for our solution (Figure 1).



Fig. 1. Mechanical results (3-point bending) of the lignin-epoxy systems prepared.



As can be seen in Figure 1, the addition of a small amount of lignin to the epoxy resin has a drastic impact on the bending resistance (stress) and deformability (strain). Even those systems containing the smallest amount of lignin only show around 40% the resistance of the pure epoxy. What is interesting, however, is that the loss of mechanical properties is virtually independent from the amount of lignin added. This is especially clear in the Maximum Flexural Strain graph. One lecture of this is that an important part of this loss of properties has to do with something common to all the lignin-containing systems, other than the presence of lignin, which is not present in the reference material and which largely reduces the deformability. After some debate, it was concluded that the air entrapped during the extra lignin mixing step should account for this behavior. Accordingly, it was decided that a new set of formulations should be prepared in which air should be forced out before the mixture was allowed to cure.

Two new additives were added to the formulation: a surfactant (Tego Dispers 670) to help dispersing the lignin and a defoamer (Tego airex 986) to help extracting air bubbles entrapped. Also, energy intensive mixing (Cowles mixer) improved the homogeneity. Finally, the mixtures were vacuum extracted before use.

Two different percentages of lignin (10 and 50%) were prepared in order to study the same properties and compare with the ones without any additive (Figure 2).



Fig. 2. Mechanical results of the new lignin-epoxy formulations (in yellow) compared to the previous ones (3-point bending)

Figure 2 shows the resulting mechanical properties of the last two systems containing the enhancements described before and how they compare with the previous ones. The objective is developing a commercially viable solution that fulfills all the requirements set as objectives; this includes processing viability, mechanical performance and bio-based content. It was decided that the system marked as 10% Lignin-epoxy formulation. It not only combines the good processability and the high biobased content, but it also offers excellent mechanical properties (resistance of 71 MPa with a deformability of 2.5%) for the targeted application. The final mechanical properties after NFC reinforcement are expected to be so superior that they will allow reducing the amount of biocomposite per panel to a mere skin covering a core made of any cheap material.



2.2. Microfibrillated cellulose films (MFC)

The wheat straw fibers were swollen in water in order to prepare a suspension. The material was then processed in a Supermass Colloider (model MKZA10-20J CE) from Masuko Sangyo Co. Ldt. – Japan. The gap between the stones was adjusted to be in close contact. The slurries were ground until no father fibrillation.

MFC films were prepared by casting the water suspension of MFC. First the MFC suspension was diluted and well-mixed with a Ultra-turrax (model T50-IKA® Werke). The amount of MFC per film was calculated in order to give a film of 115 g/m². Films were partially dried inside a climatic chamber at a fixed relative humidity and temperature for at least 12 hours. They were taken out from the climatic chamber before being completely dried and hot pressed. The dried films presented thickness ranging from 0.12 to 0.15 mm. Final mechanical properties of MFC films were studied (Table 1):

Fable 1. Mechanical	properties of	the MFC films
----------------------------	---------------	---------------

Sample	E-modulus (GPa)	Strenght (MPa)	Strain at break (%)
Wheat straw MFC	45 ± 0.2	25.5 ± 1.6	1.0 ± 0.2
from casting	4.5 ± 0.2	33.3 ± 1.0	1.9 ± 0.2

2.3. L-TS+MFC composites

The L-TS and MFC both obtained from natural resources will be transformed into a novel high performance biocomposite to produce an indoor panel. The formulation of the biocomposite has to be at least 50% bio-based.

To reach with this objective it is necessary to adjust the percentage of mixing of the components. If 10% L-TS contains 21-30% biobased content, the final formulation would be 70% of L-TS and 30% MFC films. The 50% biobased content would be satisfied.

Five samples of 15 x 10 cm with four MFC films of reinforcement were fabricated. The necessary products to produce the samples were 12.66 g of component A, 3.58 g of component B, and 6.96 g of MFC films (4 layers of MFC films).

Normally, the shape of the workpiece determines the processing method. For flat pieces, the best method would be the manual lamination (Hand Lay-up). A variant of this technique is the application of vacuum during curing, improving the consolidation of the laminate by removing the excess resin and air entrainment.

DMA analysis was performed in order to characterize the new composite (Table 2).

Table 2.						
Matariala	Storage Mo	$T_{eff} \leq (9C)$				
Iviaterials	At 25°C	At 120°C	Tano (C)			
TS matrix	2000	10.9	78			
TS-20% MFC	6200	3500	61			
TS-50% MFC	6300	3700	64			



3. CONCLUSIONS

Lignin extracted from wheat straw was used to produce a bio-based epoxy resin. Several formulations were prepared in order to study typical polymer properties. The final formulation contents 10% of lignin.

Besides, microfibrillated cellulose films, extracted from wheat straw, were used to fabricate films that will act as reinforcement for indoor panels.

Different composite formulations were prepared in order to study the main properties. Production of the composite up to 50% of bio-content was success.

AGRADECIMIENTOS

The research leading to these results has received funding from the European Union's Seventh Framework Programme (FP7/2007-2013) under grant agreement n° 308465.

REFERENCIAS

- 1. Agriculture in the European Union. Statistical and Economic Information Report 2010; Commission Directorate-General for Agriculture and Rural Development, March 2011
- 2. SOMERVILLE, C. ET AL. (2004), Science 306, pp. 2206-2211
- 3. SMOOK, G.A.(2002). Handbook for Pulp & Paper Technologists. 3rd ed.; *Angus Wilde: Vancouver*.
- 4. DING, S.Y. AND HIMMEL, M.E. (2006). J. Agric. Food. Chem. 54, pp.597-606.
- 5. HABIBI, Y. ET AL., Chem. Rev. 110, 3479-3500, 2010.
- 6. GROSS, A.S. AND CHU, J.W. (2010). J. Phys. Chem. B 114, pp. 13333-13341.
- 7. DOBLIN, M.S. ET AL. (2010). Funct. Plant Biol. 37, pp. 357-381.
- 8. SIRO, I. AND PLACKETT, D. (2010). Cellulose 17, pp. 459-494.
- 9. HENRIKSSON, M. ET AL. (2008). Biomacromolecules, 9 (6), pp. 1579-1585.
- 10. SAITO, T. ET AL. (2009). Biomacromolecules 10, pp. 1992-1996.
- 11. HENRIKSSON, M. ET AL. (2007). Eur. Polym. J. 43, pp. 3434-3441.
- 12. TURBAK, A.F.ET AL. (1983). J Appl Polym Sci: Appl Polym Symp 37, pp. 815-827.
- 13. HEUX, L. ET AL. (2000). Langmuir 16, pp. 8210-8212.
- 14. Isogai, A. et al. (2011). Nanoscale 3, pp. 71-85.
- 15. SMOOK, G.A. (2002). Handbook for Pulp & Paper Technologists. 3rd ed.; Angus Wilde: Vancouver.





Comportamiento de materiales compuestos: Propiedades mecánicas y físicas





Estudio del comportamiento pseudodúctil de composites unidireccionales híbridos mediante modelos analíticos de fragmentación

J.D. Vanegas-Jaramillo^{1,2}, J. Costa¹, A. Turon¹, J. Mayugo¹, L.J. Cruz², K. Muñoz²

- 1. Escuela Politécnica Superior, Anàlisi i Materials Avançats per al Disseny Estructural. AMADE, Universitat de Girona, España
- Facultad de Ingeniería, Grupo de Investigación Sobre Nuevos Materiales GINUMA, Universidad Pontificia Bolivariana, Colombia juan.vanegas@udg.edu

RESUMEN

Un composite está conformado por una combinación de materiales, típicamente refuerzos textiles, de diferente naturaleza integrados en una matriz. Estos materiales deben mejorar cada vez más sus prestaciones y propiedades mecánicas, con respecto a los materiales actuales, así como poseer propiedades funcionales (conductividad eléctrica, transmisión de señales, compensación de propiedades estructurales, etc.). Esta demanda de una nueva generación de materiales puede ser obtenida mediante la mezcla, a la más baja escala, de constituyentes con diferentes capacidades y funcionalidades. La razón de ser de la mezcla de materiales con diferentes propiedades ha llevado a estrategias de hibridación en el pasado (por capas). Sin embargo la escala en la que se han combinado los materiales no ha sido lo suficientemente pequeña para evitar la concentración de esfuerzos que contrarresten los positivos efectos sinérgicos esperados de la hibridación. Esta investigación se enfocó en el estudio de las propiedades de composites unidireccionales a escala microscópica. Para ello se ha formulado un modelo analítico basado en un modelo de fragmentación, y considerando diferentes tipos de refuerzo unidireccional, se ha evaluado el desempeño de cada tipo de filamento en la mecha y a su vez permitió entender cómo a medida que progresa la degradación del material (debido a la fragmentación o deslizamiento entre fibras) este va perdiendo su capacidad estructural, dando a lugar a expresiones analíticas que permiten simular el comportamiento pseudodúctil del material mediante una curva esfuerzo vs deformación.

PALABRAS CLAVE: Pseudoductilidad, Propiedades Mecánicas, Materiales híbridos, Weibull.

1. INTRODUCCIÓN

El efecto híbrido fue evidenciado por primera vez en los años 70's por Hayashi y colaboradores, en su estudio en composites híbridos de capas unidireccionales de vidrio y carbono [1-3]. Bunsell and Harris también reportaron un aumento en la deformación a la rotura de las fibras de carbono en sus laminados híbridos unidireccionales de vidrio/carbono, en comparación con las muestras de sólo carbono. Además los híbridos



fallaron de manera gradual mostrando un comporta-miento cercano al pseudodúctil [4]. Manders and Bader [5], observaron un comportamiento similar en sus híbridos tipo sándwich vidrio-carbono-vidrio. Este comportamiento pseudodúctil obtenido mediante la hibridación del material despertó gran interés en la comunidad científica, debido a la potencial aplicabilidad de los híbridos en componentes estructurales donde las cargas aplicadas no son totalmente predichas, ya que permite la reducción de los factores de seguridad que si bien disminuyen el riesgo de falla catastrófica también aumentan el peso y el coste [6-11].

A pesar de que la mayoría de los estudios en materiales híbridos se han hecho a escala macroscópica, se ha obtenido un mejoramiento en ciertas propiedades mecánicas y la progresión del daño del material [8,12-15]. Recientes estudios han centrado su investigación en el mejoramiento de las propiedades mecánicas de composites, mediante la hibridación, mezclando los refuerzos tejidos con un tipo de fibra en la trama y otro en la urdimbre o refuerzo paralelos secuenciales mecha a mecha [16-18]. Otros niveles de hibridación, esta vez a escala microscópica, han surgido (mezcla intima de las fibras) [6,7], con el fin de evitar las tensiones interlaminales resultantes de la hibridación a escala macroscópica y obtener un material homogéneo [6,19].

En resumen, la mezcla de refuerzos puede ser realizada a escala macroscópica (capas apiladas secuencialmente, tejidos intercalados, etc.) o a escala microscópica (filamentos al interior de una mecha). Las propiedades mecánicas de materiales compuestos híbridos han sido a menudo predichas mediante la ley de mezclas, considerando que la contribución de cada componente es proporcional con su fracción volumétrica. Este trabajo desarrolla una expresión analítica para predecir el comportamiento mecánico de materiales compuestos híbridos unidireccionales con dos tipos de refuerzo sometidos a esfuerzos de tensión. El enfoque está basado en un modelo de fragmentación mejorado que considera las proporciones volumétricas y las propiedades de ambos tipos de refuerzo.



2. DESARROLLO TEÓRICO

Fig. 1. Esquema general conjunto fibra y matriz rodeada de fibras falladas

Alrededor de una rotura, las fibras se deslizan en la matriz y logran su máximo esfuerzo sobre una longitud de transferencia, debido a un esfuerzo de deslizamiento interfacial, τ_i , el cual es asumido constante. El esfuerzo neto sobre cualquier sección transversal del material compuesto, que contiene suficiente cantidad de fibras, es obtenido del esfuerzo



medio en una longitud (fragmentada) de fibras que están sometidas a una misma deformación unitaria (Fig 1).

El esfuerzo máximo de la fibra se asume que sigue dos parámetros de distribución de Weibull. Una variable de daño w es introducida y está definida como se muestra a continuación [20]:

$$w_{A,B} = \left(\frac{\sigma_f}{\sigma_{R,A,B}}\right)^{\beta_{A,B}+1} \tag{1}$$

Donde σ_f es el esfuerzo de fibras intactas, usado como una medida de deformación unitaria ($\sigma_R = E \cdot \varepsilon$). Por otra parte, cada reforzante tiene una proporciones R_A , R_B , dentro del volumen total del compuesto. Ahora, mediante la ley de mezclas es posible predecir el módulo de Young mediante la siguiente expresión:

$$E = E_A \cdot R_A + E_B \cdot R_B \tag{2}$$

De la misma manera, para cada tipo de fibra incluida en el material híbrido, el esfuerzo de referencia está dado por la Eq. 3 [21].

$$\sigma_{R_{A,B}} = \sigma_{0_{A,B}} \left(\frac{2 \cdot L_{o_{A,B}} \cdot \tau_i}{d_{A,B} \cdot \sigma_{0_{A,B}}} \right)^{\frac{1}{\beta_{A,B}+1}}$$
(3)

Donde, $\sigma_{0A,B}$ es el esfuerzo máximo característico correspondiente a una longitud calibrada $L_{o_{A,B}}$, $\beta_{A,B}$ es el módulo de Weibull y $d_{A,B}$ es el diámetro de cada tipo de fibra presente el material híbrido. Finalmente, el modelo para estimar el comportamiento de un material compuesto híbrido, conformado por dos tipos de refuerzo y sometido a una carga de tensión (Fig. 4) puede ser obtenido mediante la siguiente expresión:

$$\sigma_{\infty} = V_F \cdot E \cdot \varepsilon \left\{ R_A \left[\frac{1}{w_A + 1} + \frac{1}{2 \cdot ln(w_A + 1)} \left(\frac{w_A}{w_A + 1} \right)^2 \right] \right\} + \left\{ R_B \left[\frac{1}{w_B + 1} + \frac{1}{2 \cdot ln(w_B + 1)} \left(\frac{w_B}{w_B + 1} \right)^2 \right] \right\}$$
(4)

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Diao y colaboradores fabricaron y evaluaron recientemente un material compuesto conformado con Fibras de Carbono (CB) y fibras de vidrio (GF) unidireccionales. Para ello fue usada la técnica de infusión, en el cual las fibras fueron mezcladas a escala microscópica usando como matriz una resina epóxica. Una vez sometidos a tensión el componente híbrido exhibió un aumento gradual en su deformación a rotura equivalente a un 14% [6]. Con el fin de evaluar el modelo de fragmentación expuesto en este trabajo, los materiales base de la experimentación de Diao fueron analizados. Las propiedades de dichos refuerzos (Tabla 1), así como la comparación de resultados analíticos y experimentales obtenidos se muestran en la Tabla 2. Finalmente la respuesta mecánica y comportamiento pesudodúctil del material es mostrada en la Fig. 2.





Fig. 2. Curva Esfuerzo vs Deformación predicha

Dof	Ш	σ_0	L ₀	β	d	Ε	Fuonto
KCI.	ID	MPa	mm		μm	MPa	ruente
TORAYCA T700SC-12K	А	2700	100	9,03	6,9	294,000	[6,7,23,24]
AGY 5744-735	В	1649	5	3,09	14,9	72,000	[6,7,25]

Tabla 1. Propiedades de los materiales de refuerzo usados

Tabla 2.	Máximo	esfuerzo,	módulo	de	elasticidad	v	deformación
						-/	

	Fragmentation model					Experimental [4]		
	σ_{U}	E *	ε _u	$\Delta \boldsymbol{\varepsilon}_{H}$	$\Delta \sigma_H$	σ_{U}	E *	ε_u
	MPa	GPa	%	%	MPa	MPa	GPa	%
CF/Epoxy	1086,3	88,2	1,35	0,40	250,9	1055 ± 167	73,0± 8,8	1,34 ± 0,06
GF/Epoxy	501,7	21,6	2,50	-	-	458± 14	22,9± 0,9	2,34 ± 0,14
Hybrid	849,5	37,8	1,90	1,25	449,5	719 ± 103	51,7 ± 5,0	1,52 ± 0,05

Notas: $\tau_i = 23$ MPa. $V_F = 30\%$. V_{CF} : $V_{gGF} = 1,55$: 1. Proporción de Fibras: $R_A = \frac{V_{CF}}{V_{CF} + V_{GF}}$, $R_B = \frac{V_{GF}}{V_{CF} + V_{GF}}$. E^* obtenido de la pendiente de la curva.



1075

4. CONCLUSIONES

Un modelo de fragmentación para predecir el comportamiento mecánico de un material compuesto hibridado a escala microscópica ha sido desarrollado. El compuesto hibrido exhibe una mejora en la deformación a la rotura $\Delta \varepsilon = 0.55\%$ (28% mas). A su vez, el esfuerzo máximo ha tenido un pequeño decrecimiento debido a la mezcla de materiales $\Delta \sigma = -236,8$ MPa. Por lo tanto, la degradación del composites CF-Epóxico se ha mejorado de $\Delta \varepsilon_H = 0.4\%$ y $\Delta \sigma_H = 250.9$ *MPa* a $\Delta \varepsilon_H = 1.25\%$ y $\Delta \sigma_H = 449,9$ *MPa* ofreciendo un daño gradual en el material híbrido (Fig. 4). En conclusión, la combinación de materiales demuestra que la combinación de materiales ofrece ventajas mecánicas, exhibe un comportamiento pseudodúctil mitigando el daño catastrófico presente en los materiales frágiles.

AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer al Departamento Administrativo de Ciencia, Tecnología e Innovación, Colciencias (Colombia) por la beca Doctoral del J-D. Vanegas. Adicionalmente, este trabajo ha sido parcialmente financiado por el Ministerio de Ciencia e Innovación de España mediante el proyecto MAT2012-37552-C03-03 a quienes de igual manera se hace extensivo el reconocimiento.

REFERENCIAS

- [1] H. T, "Development of new material properties by hybrid composition. 1st report," *Fukugo Zair. (Composite Mater.*, vol. 1, pp. 18–20, 1972.
- [2] K. M. HAYASHI T, KOYAMA K, YAMAZAKI A, "Development of new material properties by hybrid composition. 2nd report," *Fukugo Zair. (Composite Mater.*, vol. 1, pp. 21–25, 1972.
- [3] G. S. JIANG AND D. PENG, "Weighted ENO schemes for Hamilton--Jacobi equations," *SIAM J. Sci. Comput.*, vol. 21, no. 6, pp. 2126–2143, 2000.
- [4] A. R. BUNSELL AND B. HARRIS, "Hybrid carbon and glass fibre composites," *Composites*, vol. 5, no. 4, pp. 157–164, 1974
- [5] P. W. MANDERS AND M. G. BADER, "The strength of hybrid glass/carbon fibre composites," *J. Mater. Sci.*, vol. 16, no. 8, pp. 2233–2245, 1981.
- [6] H. DIAO, A. BISMARCK, P. ROBINSON, AND M. R. WISNOM, "Production of continuous intermingled CF/GF hybrid composite via fibre tow spreading technology," in ECCM16 - 16TH EUROPEAN CONFERENCE ON COMPOSITE MATERIALS, 2014, no. June 2014, p. 8.
- [7] H. DIAO, A. BISMARCK, P. ROBINSON, AND M. R. WISNOM, "Pseudoductile behavior of unidirectional fibre reinforced polyamide-12 composite by intra-tow hybridization," in *ECCM15 - 15th European Conference on Composite Materials*, 2012, no. June 2012, pp. 24–28.
- [8] J. SUMMERSCALES AND D. SHORT, "Carbon fibre and glass fibre hybrid reinforced plastics," *Composites*, vol. 9, no. 3, pp. 157–166, Jul. 1978.
- [9] G. KRETSIS, "A review of the tensile, compressive, flexural and shear properties of hybrid fibre-reinforced plastics," *Composites*, vol. 18, no. 1, pp. 13–23, 1987.
- [10] D. SHORT AND J. SUMMERSCALES, "Hybrids A review Part 1. Techniques design and construction," *Compos. Struct.*, no. October, pp. 215–222, 1979.
- [11] D. SHORT AND J. SUMMERSCALES, "Hybrids a review. Part 2. Physical properties," *Composites*, pp. 33–38, 1980.



- [12] P. L AND B. ZHANG, "Damping and mechanical properties of cocured composite laminates with embedded perforate viscoelastic layer," *J. Mater. Sci. Technol.*, vol. 25, no. 4, pp. 543–556, 2009.
- [13] K. S. PANDYA, C. VEERRAJU, AND N. K. NAIK, "Hybrid composites made of carbon and glass woven fabrics under quasi-static loading," *Mater. Des.*, vol. 32, no. 7, pp. 4094–4099, Aug. 2011.
- [14] G. CZEL, J. ETCHES, I. BOND, AND M. WISNOM, "Development and Characterisation of Pseudo-Ductile Hybrid Carbon/Glass-Epoxy Composites Made of Thin Spread Carbon Tows," in *ECCM15 - 15TH EUROPEAN CONFERENCE* ON COMPOSITE MATERIALS, 2012.
- [15] M. JALALVAND, G. CZÉL, AND M. R. WISNOM, "Numerical modelling of the damage modes in UD thin carbon/glass hybrid laminates," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 94, no. 2014, pp. 39–47, Apr. 2014.
- [16] A. MARTONE, M. GIORDANO, V. ANTONUCCI, AND M. ZARRELLI, "Enhancing damping features of advanced polymer composites by micromechanical hybridization," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 42, no. 11, pp. 1663–1672, Nov. 2011.
- [17] A. A. J. M. PEIJS AND J. M. M. DE KOK, "Hybrid composites based on polyethylene and carbon fibres. Part 6: Tensile and fatigue behaviour," *Composites*, vol. 24, no. 1, pp. 19–32, Jan. 1993.
- [18] B. LAUKE, U. BUNZEL, AND K. SCHNEIDER, "Effect of hybrid yarn structure on the delamination behaviour of thermoplastic composites," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 29, no. 11, pp. 1397–1409, Nov. 1998.
- [19] L. MISHNAEVSKY AND G. DAI, "Hybrid carbon/glass fiber composites: Micromechanical analysis of structure-damage resistance relationships," *Comput. Mater. Sci.*, vol. 81, pp. 630–640, Jan. 2014.
- [20] J. M. NEUMEISTER, "A constitutive law for continuous fiber reinforced brittle matrix composites with fiber fragmentation and stress recovery," J. Mech. Phys. Solids, vol. 41, no. 8, pp. 1383–1404, 1993.
- [21] J. M. NEUMEISTER, "Bundle pullout—a failure mechanism limiting the tensile strength of continuous fiber reinforced brittle matrix composites— and its implications for strength dependence on volume and type of loading," J. Mech. Phys. Solids, vol. 41, no. 8, pp. 1405–1424, 1993.
- [22] W. A. CURTIN, "Tensile Strength of Fiber-Reinforced Composites: III. Beyond the Traditional Weibull Model for Fiber Strengths," J. Compos. Mater., vol. 34, no. 15, pp. 1301–1332, Aug. 2000.
- [23] Y. ZHOU, M. A. BASEER, H. MAHFUZ, AND S. JEELANI, "Statistical analysis on the fatigue strength distribution of T700 carbon fiber," Compos. Sci. Technol., vol. 66, no. 13, pp. 2100–2106, 2006.
- [24] J. WATANABE, F. TANAKA, H. OKUDA, AND T. OKABE, "Tensile strength distribution of carbon fibers at short gauge lengths," Adv. Compos. Mater., vol. 23, no. 5–6, pp. 535–550, 2014.
- [25] L. MISHNAEVSKY AND G. DAI, "Hybrid carbon/glass fiber composites: Micromechanical analysis of structure-damage resistance relationships," Comput. Mater. Sci., vol. 81, pp. 630–640, Jan. 2014.



Study of the influence of a nearby fibre on the interface crack growth under transverse compression

C. Sandino, E. Correa, F. París

Grupo de Elasticidad y Resistencia de Materiales, Escuela Técnica Superior de Ingeniería, Universidad de Sevilla, España.

ABSTRACT

The growth of the interface crack associated with the inter-fibre failure under uniaxial compression is studied by means of a two-fibre BEM model, in order to evaluate the influence of the presence of an undamaged secondary fibre on the evolution of the interface crack growth, using Interfacial Fracture Mechanics concepts. The results obtained reveal that when the secondary fibre is aligned with the position of the appearance of the failure or at 120° from it, the presence of the secondary fibre has an accelerative effect on the initiation of the interface crack growth, whereas for the rest of the positions, it has a protective effect.

KEYWORDS: Micromechanics, Interfacial Fracture Mechanics, Matrix/inter-fibre failure, Two-fibre model.

1. INTRODUCTION

Matrix/inter-fibre failure under compression has already been the object of several studies by Correa et al. [1-3]. Assuming the hypothesis that transverse failure starts with small debonds at the fibre-matrix interface, these studies made it possible to identify the micromechanical phases of the inter-fibre failure under uniaxial compression: (1) the appearance of a 'bubble' at 45° from the direction of the external load; (2) the growth along the interface until the crack reaches a certain length, where the closing of the 'bubble' occurs; (3) the kinking into the matrix, leading to the macro failure.

In this study, focusing on the second stage of the mechanism of damage under compression, a two-fibre BEM model is developed in order to evaluate the alterations produced by the presence of a secondary nearby fibre on the evolution of the interface crack existing at a primary central fibre, in relation to the results of a single-fibre model and following the approach employed by Sandino et al. [4] for uniaxial tension. Interfacial Fracture Mechanics concepts, Mantič et al. [5], are used for the analysis of the results.

2. NUMERICAL MODEL

This numerical study was carried out using a tool based on BEM and developed by Graciani et al. [6]. This tool makes it possible to implement the numerical analysis of



plane elastic problems for contact and interface cracks in planar and axisymmetric problems. Fig. 1 represents the model employed, considering an interface crack that appears at 45° from the direction of the external compressive load in the presence of a nearby secondary fibre. The crack grows along the interface under the plane strain hypothesis. Solid 1 represents the matrix and Solids 2 and 3 the primary and secondary fibres respectively. The matrix is large enough in order to avoid the border effect; r_1 being the radius of the fibres (r_1 =7.5·10⁻⁶m): the condition $a=b=100r_1$ is imposed. The bi-material system considered in this study corresponds to a glass fibre-epoxy matrix system whose elastic properties are detailed in [1]. The position of the secondary fibre is defined by the parameters r_2 and θ_2 ; the value of both parameters is changed in order to produce the cases under consideration. The initial value of the distance between the fibres (r_2^0) corresponds to a fibre volume fraction of 75%, assuming hexagonal packing.



Fig. 1. Model including an interface crack and an undamaged secondary fibre.

To characterise the problem from the Fracture Mechanics point of view the Energy Release Rate, G, is used. The expression employed is based on Irwin [7] and is included in [1]. Dimensionless results for G will be presented. These values are obtained, following Toya [8] and Murakami [9], by dividing the values of G by G_0 :

$$G_0 = \left(\left(1 + \kappa^m \right) / 8\mu^m \right) \sigma_0^2 r_1 \pi \tag{1}$$

where $\kappa^m = 3-4\nu^m$, μ^m is the shear modulus of the matrix and σ_0 is the applied external compression.

3. ENERGY RELEASE RATE

Based on [1], considering the presence of an initial debond of $\theta_d=10^\circ$ length (see Fig. 1), symmetrical to the position $\alpha=135^\circ$ and assuming the hypothesis that crack enlargement occurs only at the lower tip [1], *G* evolution versus α (position of the lower crack tip) is calculated for the range $10^\circ \le \theta_d \le 100^\circ$. For $r_2^{\ 0}$ and a secondary fibre moving position θ_2 , a selection of *G* evolutions is represented in Fig. 2. The reference case (single-fibre, included in the figure) obviously agrees with the results presented in [1].

For the positions of the crack tip $\alpha \leq 195^{\circ}$ ($\alpha = 195^{\circ}$ being the position of the minimum G value for the single-fibre case), G evolution stands above the level established by the single-fibre case for all or the main part of the α range considered for $0^{\circ} \leq \theta_2 \leq 45^{\circ}$, $120^{\circ} \leq \theta_2 \leq 180^{\circ}$ and $225^{\circ} \leq \theta_2 \leq 285^{\circ}$. For the rest of the positions of the secondary fibre, G



evolution remains lower than the single-fibre one. From $\alpha = 195^{\circ}$ onwards, the *G* values obtained are higher than the reference level for $315^{\circ} \le \theta_2 \le 15^{\circ}$, $75^{\circ} \le \theta_2 \le 120^{\circ}$ and $180^{\circ} \le \theta_2 \le 240^{\circ}$, and lower for the rest of the θ_2 values. As can be observed, for $165^{\circ} \le \theta_2 \le 195^{\circ}$, *G* evolution presents significant alterations in terms of the shape of the curve, suggesting the need to analyse in more detail Modes I and II of fracture.



Referring to the value of G associated with the first debond considered, $\theta_d=10^\circ$, $(G(\alpha=140^\circ))$, when $G(\alpha=140^\circ)$ is higher than the corresponding reference case value, a lower level of load is needed to initiate the propagation of the crack, indicating that the presence of the secondary fibre involves an accelerative effect against failure. Nevertheless, when $G(\alpha=140^\circ)$ is lower than in the reference case, the interface crack needs a higher level of load to initiate its growth, which implies that a protective effect of the secondary fibre against failure might be expected. According to the obtained results, Fig. 3 shows a graph representing the effects of the different positions of the secondary fibre against failure. The most important protective effect is found for $\theta_2=75^\circ$, since $G(\alpha=140^\circ)$ is 60% lower with respect to the reference case, whereas the strongest accelerative effect is found for $\theta_2=120^\circ$, since $G(\alpha=140^\circ)$ is 107% higher than the reference case one. Notice that the θ_2 ranges of protective and accelerative effects observed in Fig. 3, present an approximate rotational symmetry each 120° from the position of the initial debond of the crack



Fig. 3. Effects of the nearby fibre on the initiation of the interface crack growth.

Concerning Modes I and II of fracture, G_I and G_{II} components are represented (Figs. 4 and 5 respectively) versus α for different values of θ_2 and the single fibre case. For $345^{\circ} \le \theta_2 \le 30^{\circ}$, $165^{\circ} \le \theta_2 \le 195^{\circ}$ and $240^{\circ} \le \theta_2 \le 270^{\circ}$, G_I evolution remains above the single-fibre case, resulting in the presence of larger sizes of the 'bubble'. This matter is



specially representative for $165^{\circ} \le \theta_2 \le 195^{\circ}$, since G_I evolution achieves values significantly higher than in the single-fibre case, as could be expected in view of the relative position of the secondary fibre, the initial debond and the external load applied. For $75^{\circ} \le \theta_2 \le 90^{\circ}$, G_I evolution is considerably below the single-fibre case and for $\theta_2=210^{\circ}$ G_I is negligible. With regard to the disappearance of G_I component, it is advanced for $60^{\circ} \le \theta_2 \le 120^{\circ}$ and $210^{\circ} \le \theta_2 \le 225^{\circ}$ in relation to the single-fibre case and delayed for $0^{\circ} \le \theta_2 \le 30^{\circ}$, $165^{\circ} \le \theta_2 \le 195^{\circ}$ and $255^{\circ} \le \theta_2 \le 285^{\circ}$, which is related to the delay or advance of the appearance of a contact zone. With reference to G_{II} , no remarkable changes are observed along its evolution, except the position of the minimum: slightly advanced for $60^{\circ} \le \theta_2 \le 120^{\circ}$, $165^{\circ} \le \theta_2 \le 210^{\circ}$ and $315^{\circ} \le \theta_2 \le 0^{\circ}$, and slightly delayed for $135^{\circ} \le \theta_2 \le 150^{\circ}$ and $240^{\circ} \le \theta_2 \le 285^{\circ}$.



4. PROPAGATION OF THE INTERFACE CRACK

The predictions about the interface crack unstable growth can be made using an estimation of the critical value of the Energy Release Rate, G_c , and comparing it with the *G* evolution. In this study, the estimation of the G_c considered is based on the proposal by Hutchinson and Suo [10], in the same way as detailed in [1]:

$$G_{c}(\boldsymbol{\psi}_{k}) = G_{lc} \left[1 + \tan^{2} \left[(1 - \lambda) \boldsymbol{\psi}_{k} \right] \right]$$
⁽²⁾

where G_{lc} is the critical value of G_c for Mode I (it is calculated following the approach employed in [1]) and λ is the fracture mode sensitivity parameter (in this study, λ =0.25).



 ψ_k is the local phase angle and represents the evolution of the fracture mode mixity. It can be calculated following Mantič and París [11].

Fig. 6a shows the G and G_c evolutions obtained for $\theta_2=15^\circ$ and $\theta_2=210^\circ$ (chosen as representative cases), and also includes the single-fibre case. For $\theta_2=15^\circ$ the interface crack extends towards larger positions of the lower crack tip ($\alpha \approx 215^\circ$) than in the single-fibre case ($\alpha \approx 210^\circ$), whereas for $\theta_2=210^\circ$ the unstable growth is reduced to a smaller length ($\alpha \approx 175^\circ$). When the secondary fibre is approximately positioned at 90° from the direction of the applied load, the results predict an unstable growth considerably larger than that found in the single-fibre case. A more accurate prediction for this case could be obtained considering the presence of friction in the analysis; this work is currently in progress.

To sum up, Fig. 6b shows a graph representing the comparison of the estimation of the end of the unstable growth for all the positions studied in relation to the single fibre case. The largest θ_d ranges of unstable growth are found when the secondary fibre is approximately located at 90° from the direction of the load; the shortest ranges are produced for $75^{\circ} \le \theta_2 \le 90^{\circ}$ (approximately aligned with the direction of the load) and for $\theta_2=210^{\circ}$ (the crack grows under Mode II along the entire propagation). The values of θ_2 shown in Fig. 6b that imply larger θ_d ranges of unstable growth than in the single-fibre case, are related to the observations made in Section 3 about higher levels of G_I and the delay of the appearance of the contact zone at the lower crack tip. Conversely, the values of θ_2 associated with shorter θ_d ranges of unstable growth, are attributed to lower levels of G_I and the advance of the appearance of the contact zone.



Fig. 6. (a) G and G_c versus α for $\theta_2=15^\circ$, 210°; (b) Graph of the effects of the secondary fibre on the unstable growth.

5. EFFECT OF THE DISTANCE BETWEEN THE FIBRES

The study on the distance between the fibres allows an r_2 value, from which the influence of the secondary fibre could be ignored, to be established. To this end the same approach of the previous sections was implemented for increasing r_2 cases. It was observed that the effects of the presence of the secondary fibre remain until $r_2/r_2^0=4$. Comparing the compressive uniaxial case with the tensile uniaxial case presented in [4], it is observed that the distance needed to make the results coincide with those of the single-fibre model is significantly lower for the uniaxial compressive study (in



particular, the distance is approximately one half of that obtained in [4].)

6. CONCLUSIONS

The most noteworthy conclusion is that when the secondary fibre is approximately aligned with the initial failure, i.e. along the range $105^{\circ} \le \theta_2 \le 150^{\circ}$, or at 120° from these positions $(225^{\circ} \le \theta_2 \le 285^{\circ})$ and $345^{\circ} \le \theta_2 \le 45^{\circ})$, its presence has an accelerative effect against the initiation of the crack growth; whereas for the rest of the positions, the presence of the secondary fibre has a protective effect. In relation to the distance between the fibres, the disappearance of the totality of the alterations produced by the nearby fibre occurs for $r_2/r_2^{0}=4$.

ACKNOWLEDGEMENTS

This study was supported by the Spanish Ministry of Education and Science/Economy and Competitiveness and Junta de Andalucía (Projects MAT2013-45069-P, DPI 2012-37187 and P11-TEP-7093).

REFERENCES

- CORREA, E., MANTIČ, V., PARÍS, F. (2008). Numerical characterisation of the fibre-matrix interface crack growth in composites under transverse compression. *Eng Fract Mech*, 75, pp. 4085-4103.
- CORREA, E., MANTIČ, V., PARÍS, F. (2008). A micromechanical view of interfibre failure of composite materials under compression transverse to the fibres. *Compos Sci Technol*, 68, pp. 2010-2021.
- 3. CORREA, E., PARÍS, F., MANTIČ, V. (2014). Effect of a secondary transverse load on the inter-fibre failure under compression. *Compos Part B-Eng*, 65, pp. 57-68.
- 4. SANDINO, C., CORREA, E., PARÍS, F. (2015). Numerical analysis of the influence of a nearby fibre on the interface crack growth under transverse tensile load. *Eng Fract Mech, (submitted for publication).*
- MANTIČ, V., BLÁZQUEZ, A., CORREA, E., PARÍS, F. (2006). Analysis of interface cracks with contact in composites by 2D BEM, *in Fracture and Damage of Composites*, (Ed. Guagliano, M. and Aliabadi,M.H.) pp 189-248, WIT Press, Southampton.
- 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.
- 7. IRWIN, G.R. (1957). Analysis of stresses and strain near the end of a crack transversing a plate. J App Mech, 24, pp. 361-364.
- 8. TOYA, V. (1974). A crack along the interface of a circular inclusion embedded in an infinite solid. *J Mech Phys Solids*, 22, pp. 325–348.
- 9. MURAKAMI, Y. (1988). Stress Intensity Factor Handbook. Pergamon Press, Oxford.
- 10. HUTCHINSON, J.W., SUO, Z. (1992). Mixed mode cracking in layered materials. *Adv App Mech*, 29, pp. 63–191.
- 11. 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.



Modificación de la resistencia en impacto de una resina epoxídica por adición de caucho desvulcanizado

<u>A. Valea¹</u>, V. Pérez¹, F.J. Juanes¹, M.L. González¹ A. Eceiza², M.A. Corcuera²

¹Departamento de Ingeniería Química y del Medio Ambiente- Universidad del País Vasco UPV-EHU (EUITI-Bilbao)

²Departamento de Ingeniería Química y del Medio Ambiente, Universidad del País Vasco UPV-EHU (Escuela Politécnica de Donostia-San Sebastián)

RESUMEN

En este trabajo se estudia el efecto que produce, sobre el procesado y las propiedades de una resina epoxídica, la incorporación de partículas de caucho procedente de neumáticos de vehículos fuera de uso (NFU) que ha sido previamente desvulcanizado y posee una elevada superficie específica. El Objetivo de este estudio será desarrollar las condiciones de procesado y formulaciones de los composites de matriz epoxidica curada con una diamina cíclica y carga de caucho desvulcanizado y relacionar dichos parámetros con las propiedades mecánicas, normativas, tales como resistencia en impacto Charpy, resistencia en tracción, dureza, etc. así como propiedades térmicas, tales como HDT y magnitudes relacionadas con DSC y DMTA. Los resultados obtenidos alientan esta vía de aprovechamiento para resolver las conocidas dificultades de gestión de los NFU.

PALABRAS CLAVE: epoxi, refuerzo, elastómero, reciclado, propiedades mecánicas, propiedades térmicas, microscopía SEM

1. INTRODUCCIÓN

En los últimos treinta años se han estudiado composites formados por una resina epoxídica modificada con partículas de caucho, con el fin de mejorar las características de impacto, y en este sentido se han estudiado sus propiedades mecánicas, físicas, térmicas y la mejora de los fenómenos interfaciales para poder explicar dichas propiedades. Sin embargo se ha demostrado que la adición de un elastómero, como el caucho, hace aumentar notablemente la deformación plástica [1,2]. La cavitación de las partículas y la tensión residual que induce el proceso de curado contribuye significativamente a los mecanismos de deformación [3]. Hay estudios que indican que la distribución de las partículas influye considerablemente, de forma que si la función de distribución de tamaños de partícula no es uniforme se obtienen valores superiores de resistencia a rotura [4]. También se ha demostrado que el grado de entrecruzamiento de la resina afecta en gran medida la resistencia a impacto del composite formado, quedando implícito que si se aumenta el entrecruzamiento disminuye la resistencia a impacto del material [5].



A la hora de llevar a cabo la adición de las partículas de caucho a la resina, hay que tener en cuenta que si su viscosidad es muy elevada existirán problemas de mojado del caucho y se obtendrá una mala distribución de las partículas dentro de la matriz que afectará la homogeneidad del composite y a sus propiedades [6]. Para terminar, hay que considerar que, en todos los estudios realizados introduciendo partículas de caucho en matrices epoxídicas, el composite obtenido siempre muestra mayor dureza que la resina sin cargar [7,8].

En el presente trabajo se va a llevar a cabo la modificación de las propiedades de una resina epoxi catalizada con endurecedor del tipo diamina cíclica, introduciendo partículas de caucho desvulcanizado procedente del reciclado de neumáticos fuera de uso (NFU). El Objetivo de este estudio será desarrollar las condiciones de procesado y formulaciones de los composites de matriz epoxi curada con una diamina cíclica incorporando una carga de caucho desvulcanizado y relacionar dichos parámetros con las propiedades mecánicas características, como resistencia en impacto Charpy, módulo y resistencia en tracción, dureza, etc. así como con sus propiedades térmicas, tales como HDT y magnitudes estructurales relacionadas, como D.S.C y D.M.T.A.

2.- METODOLOGIA EXPERIMENTAL

La resina epoxidica difuncional utilizada ha sido una YD-122, se formulará con diferentes composiciones de endurecedor 3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexilamina (Epolam 2014) de Aditya Byrla. La secuencia que se seguirá en este trabajo es:

- Medida de la granulometría del caucho por difracción laser y análisis de los resultados.
- Medida de la reactividad S.P.I utilizando el método normativo modificado.
- Preparación de placas de composite utilizando moldes de vidrio laminado, a los que se ha aplicado desmoldeante Multi-Pull TR-900. La carga de caucho, previamente hinchada con tolueno durante no menos de 72 horas, se mezcla con la resina y el endurecedor, en las proporciones previstas. La mezcla se vierte en el molde y se procede al curado.
- Los ensayos de tracción se han realizado sobre una máquina universal de ensayos Ibertest Elib 50W utilizando para medir la deformación un extensómetro AND 25 (± 0.01 mm) y una célula de carga de 5 kN, a una velocidad de ensayo de 1mm/min y una precarga inicial de 0.1 kN.
- Los ensayos de impacto se han llevado a cabo con un péndulo Charpy Jaume Bot i Riera utilizando un martillo de 7.5 J. Las probetas utilizadas no fue preciso entallarlas y las dimensiones se midieron con un calibre digital Mitutoyo (0.01 mm.)
- Los ensayos de dureza Shore D se llevaron a cabo con un indentador colocado sobre un soporte Bareiss L-61 para mejorar la reproductibilidad de las medidas.
- Para la medida de la densidad se ha utilizado una balanza hidrostática analítica AND (± 0.1 mg).
- Los ensayos HDT se realizaron sobre un equipo Jaume Bot i Riera, provisto de doble estación de medida, con comparadores de ±0.01 mm. Todos los ensayos se han realizado siguiendo normativa UNE-EN-ISO.



3.- RESULTADOS Y DISCUSION

3.1.- Granulometria de las particulas de caucho utilizadas

Los resultados obtenidos mediante la técnica de granulometría láser para las partículas de caucho desvulcanizado han sido los siguientes:

• Las partículas de caucho se encuentran en un ámbito de diámetros entre 40 – 300 μ m. El valor máximo (d_{max}) es 270 μ m. El valor promedio del tamaño de partícula (d_M) del colectivo granulométrico viene dado por 227.70 μ m. La mediana es 223 μ m El coeficiente de dispersión (S_o) resulta ser 1.178 lo que puede interpretarse como una función de distribución de frecuencias estrecha, que es perfectamente compatible con una distribución desplazada hacia valores de tamaños de partícula en el rango grandes, tal como se ha evidenciado anteriormente. El coeficiente de oblicuidad (S_K) que expresa la simetría de la función de distribución de granos se inclina algo con respecto a la simetría, tal como ya se ha evidenciado por los anteriores parámetros. La curtosis para la distribución de las partículas de caucho estudiadas vale 0.2926.

3.2.- Reactividad de la resina

En función del índice epoxi de la resina, la cantidad de catalizador amínico estequiométrica debía ser 35-40 pphr. Con el fin de encontrar la concentración óptima para lograr el máximo grado de entrecruzamiento se realizaron las curvas de reactividad SPI para distintas concentraciones de Epolam 2014 comprendidas entre 32 pphr y 45 pphr. El resumen de los resultados más relevantes se recogen en la Tabla 1:

1 usia 11 iles alta ado a ci ciloa y o a ci ca con i a a						
Endurecedor (pphr)	Tiempo de gel (s)	T _{max} °C				
32	330	85				
35	330	88				
40	330	88				

Tabla 1: Resultados del ensayo de reactividad SPI

De los resultados resumidos en la Tabla 1 cabe destacar que el tiempo de gel es el mismo en los tres casos, lo cual es lógico dado que se trata de composiciones próximas a la relación estequiométrica. El mayor grado de reacción parece producirse a una composición de 35 pphr, aunque para asegurar el máximo grado de entrecruzamiento se utilizará la composición de 40 pphr para elaborar las probetas.

3.3.- Resistencia a impacto Charpy

En la tabla 2 y en figura 1 se recogen los resultados de resistencia a impacto para formulaciones de resina epoxidica YD-122 catalizadas con 40 pphr de endurecedor amínico Epolam 2014

Tabla 2: Resistencia a impacto Char	py para	una epoxi YI	D-122 con E	polam 2014
-------------------------------------	---------	--------------	-------------	------------

Caucho (%)	0.1	0.15	0.20	0.30	0.40	1.00
Resistencia kJ/m ²	4.532	4.820	5.073	5.066	5.247	6.440





Figura 1: Representación gráfica de la variación de resistencia a impacto con la carga de caucho

Los resultados medios de resistencia a impacto indican que esta propiedad aumenta al hacerlo la concentración de caucho añadido, como cabe esperar. A bajas concentraciones de 0,1% a 0,3% el aumento es más acusado que el que se consigue desde 0,4% a 1 %. En la Figura 2 se incluye una micrografía de S.E.M. de la fractura de una probeta de resina epoxídica YD-122 curada con 0.2 pphr de endurecedor amínico Epolam 2014 en la que se observa separación de fases (de diferentes tamaños) del componente caucho en la matriz epoxídica, lo que se corresponde a un mecanismo de disipación de energía perfectamente establecido y que justifica la acción del caucho mejorando la resistencia en impacto de la resina.



Figura 1.- Micrografía S.E.M de la superficie de fractura de la formulación resina epoxi YD-122 curada con endurecedor amínico Epolam 2014 y que incorpora 0.2% caucho desvulcanizado

3.4.- Resultados de dureza Shore D

En general también la dureza del composite aumenta al hacerlo el número de partículas de caucho con que se carga el composite, lo que confirma resultados de la bibliografía.

3.5.- Resultados de ensayos en tracción

Se han medido resultados relativos al módulo elástico, la Fuerza máxima; la Resistencia



máxima y el alargamiento a rotura de todas las formulaciones preparadas con resina epoxidica YD-122 catalizada con 40 pphr de endurecedor amínico Epolam 2014 y diferentes concentraciones de caucho desvulcanizado comprendidas entre 0.10%-1.0%. No parece que estas propiedades sigan una tendencia rigurosa. Sabida es la dispersión de valores que aprecian estas propiedades y se podrá avanzar que solamente el módulo elástico (E) parece no aumentar al hacerlo el porcentaje de caucho en la formulación. Todas las demás propiedades. Alargamiento a rotura (%); Fuerza máxima y Resistencia máxima, parecen aumentar al hacerlo el porcentaje de caucho en la formulación.

3.6.- Resultados de la temperatura de deflexión térmica

En un primer ensayo HDT sobre la formulación de resina epoxídica YD-122 con 40 pphr de endurecedor amínico Epolam 2014 se rompió la probeta de forma frágil. Para cubrir esta eventualidad se procedió a someter las probetas que incorporaban 0.15% de caucho a un postcurado a baja temperatura (80 °C/1h) seguido de un enfriamiento lento y posteriormente a un postcurado de mayor duración (80 °C/24 h). De los resultados obtenidos se encuentra que la HDT para esta formulación se sitúa en 48.9 °C, lo que nos indica que este tipo de formulación no es apta para aplicaciones a temperaturas moderadas ni altas, e incluso un postcurado no mejora el valor de la HDT sensiblemente.

4. CONCLUSIONES

- 1. .Si la proporción de endurecedor es mayor que la necesaria el resultado es un material con mayor fragilidad, menor resistencia al impacto y mayor dureza. Aunque no es elevada la variación, parece que la tendencia es a crecer la dureza con el aumento de la concentración de la carga de caucho.
- 2. La incorporación de partículas de caucho a la matriz epoxídica conduce a mayor resistencia al impacto. La resistencia al impacto crece con la proporción de partículas de caucho presente en el composite, tal como evidencia la figura 4.1.
- 3. De los ensayos de tracción se puede deducir que: 1) El módulo de elasticidad va disminuyendo conforme aumenta la cantidad de caucho. 2) la fuerza máxima y la resistencia máxima, así como el alargamiento porcentual de rotura, va en aumento con el aumento en la proporción de la carga.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a Dr. F.de Urquía (CEO de Elastómeros del Cinca, S.L.) por el suministro del caucho desvulcanizado y la ayuda científica para el desarrollo del proyecto. Agradecen también al Ministerio de Economía y Competitividad la financiación a través del proyecto investigación MAT2013-47031-C2-1-R.

REFERENCIAS

- 1. TOMOI, M.; YAMAZAKI, H.; AKADA, H.; KAKIUCHI, H. (1988); Angewandte Makromolekulare Chemie, 163, pp. 63-76
- 2. MANJUNATHA, C. M.; TAYLOR, A. C.; KINLOCH, A. J (2010) Journal of Reinforced Plastics and Composites 29(14), pp. 2170-2183.
- 3. KONG, JIE; NING, RONG-CHANG; TANG, YU-SHENG; BAI, ZHEN-QUAN



(2003); Hangkong Cailiao Xuebao, 23(4), pp. 48-51.

- 4. VOLKOV, V. P.; ALEKSANYAN, G. G.; BERLIN, A. A.; ROZENBERG, B. A. (1984); *Mekhanika Kompozitnykh Materialov*, 343(2), pp. 8.
- 5. CHEN, TENG KO; CHEN, CHIN PEI; CHIU, YIE SHUN (1991) Journal of the Chinese Institute of Chemical Engineers 22(4), pp. 201-208.
- VERCHERE, D.; SAUTEREAU, H.; PASCAULT, J. P.; MOSCHIAR, S. M.; RICCARDI, C. C.; WILLIAMS, R. J. J. (1990) Annales des Composites, pp.185-195.
- 7. GUILD, F. J.; YOUNG, R. J. (1989) *Journal of Materials Science* 24(7), pp. 2454-2460.
- HO, TZONG-HANN; WANG, CHUN-SHAN (1993) Off. Proc. Comb. Conf., 6th Conf. Asia Pac. Confed. Chem. Eng., 21st Australas. Chem. Eng. Conf. 3, 287/3-292/3.



Ensayos de microflexión en el SEM de aleaciones de aluminio y materiales compuestos de matriz de aluminio

L.M. Laorden, J. Rams, P. Rodrigo

Departamento de Matemática Aplicada, Ciencia e Ingeniería de Materiales y Tecnología Electrónica, Universidad Rey Juan Carlos, España. <u>lustolde.martinez@urjc.es</u>

RESUMEN

Los materiales compuestos de matriz de aluminio reforzados con partículas de carburo de silicio se han constituido en las últimas décadas como materiales de referencia debido a su ligereza y excelentes propiedades mecánicas.

El presente trabajo tiene como objetivo principal el estudio de la interacción entre los parámetros de procesado y la resistencia de las intercaras matriz-partícula formadas entre la aleación y el refuerzo mediante ensayos de flexión in situ. La temperatura y el tiempo de contacto durante la etapa de mezcla, así como el empleo de recubrimientos sol-gel en la superficie de las partículas, han demostrado tener marcadas consecuencias sobre las propiedades mecánicas de los materiales.

Se ha demostrado que elevadas temperaturas y tiempos de procesado originan la degradación del refuerzo y de las propiedades mecánicas del material compuesto. También la habilidad de los recubrimientos sol-gel para mejorar la interacción entre el refuerzo y la matriz y, por tanto, de la respuesta mecánica del material.

PALABRAS CLAVE: Aluminio, SiC, partículas, reactividad interfacial, propiedades mecánicas.

1. INTRODUCCIÓN

Los materiales compuestos de matriz metálica (MMCs) son atractivos para numerosas aplicaciones en campos como el aeroespacial o en automoción gracias a sus excelentes propiedades mecánicas combinadas con un coste relativamente bajo. Entre ellos, las matrices de aluminio reforzadas con partículas de SiC destacan por su elevada resistencia específica, dureza y resistencia al desgaste [1, 2].

El procesado de los materiales compuestos Al/SiCp presenta ciertas dificultades asociadas a la interacción entre la matriz y el refuerzo. La baja mojabilidad del carburo de silicio por el aluminio fundido a bajas temperaturas y la elevada reactividad entre ambos constituyentes, a altas temperaturas (> 752 °C), puede ser considerado un factor limitante [3]. La reacción que tiene lugar es la reacción (1):



$$4Al + 3SiC \to Al_4C_3 + 3Si \tag{1}$$

Son ampliamente conocidos los efectos perjudiciales que la reacción interfacial tiene sobre las propiedades generales de los materiales compuestos: (i) baja resistencia a corrosión debido a la naturaleza frágil e higroscópica del Al_4C_3 , (ii) la degradación del propio refuerzo debido a la formación del Al_4C_3 , (iii) el silicio elemental formado como resultado de la reacción interfacial produce Al-Si eutéctico resultando propiedades incontroladas de la aleación matriz. Existen tres métodos para evitar la mencionada reacción interfacial: (i) un aumento en el contenido de silicio de la matriz reduce la formación de Al_4C_3 y el consumo de SiC. (ii) Recubrimientos de sílice en la superficie de las partículas, formados mediante oxidación directa o por la ruta sol-gel, evitan el contacto con el aluminio fundido. (iii) Reducción de la temperatura de procesado [4, 5].

En este estudio, se analiza el efecto del tiempo y la temperatura de procesado en colada por gravedad en las propiedades de materiales compuestos Al/SiC. Se han depositado recubrimientos sol-gel en la superficie de las partículas para evaluar su influencia en las propiedades interfaciales de los compuestos mediante ensayos de flexión a tres puntos.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Los ensayos de flexión a tres puntos se han llevado a cabo en una micromáquina DEBEN modelo MTEST200, de carga y extensión máximas de 200 N y 10 mm, respectivamente. Se realizaron a una velocidad de desplazamiento constante de 0,5 mm/min y a temperatura ambiente. Durante un ensayo, se registran la carga y la extensión a flexión junto con un video del inicio y crecimiento de la grieta. Al finalizar el ensayo, se analizan mediante SEM-EDX las superficies de fractura. Se realizaron entre dos y tres ensayos por condición.

Las probetas se han mecanizado con las dimensiones $33 \times 5 \times 2,5 \text{ mm}^3$ y se ha generado una entalla en forma de U con ayuda de disco de diamante. Para facilitar la observación de la microestructura y del progreso de la grieta a través de la misma, la superficie superior de la probeta se desbasta y pule.

La curva carga – desplazamiento recogida en cada ensayo se convierte en valores de tensión y deformación a través de las ecuaciones (1) y (2):

$$\sigma = \frac{3pl}{2ae^2} \tag{1}$$

$$\varepsilon = \frac{6ed}{l^2} \tag{2}$$

Donde, a es la anchura inicial de la probeta, e es el espesor inicial de la probeta menos la longitud de la entalla, l es la distancia entre puntos de apoyo, p es la fuerza aplicada y d es el desplazamiento.

A partir de las curvas de flexión se han determinado los valores del límite elástico y resistencia máxima a flexión, así como el valor mínimo de la tenacidad de fractura del material. El cálculo del factor crítico de intensidad de tensiones (K_{IC}) determinado en condiciones de deformación plana es la tenacidad de fractura [6].


Los materiales seleccionados se clasifican en dos tipos según la aleación y las condiciones de procesado. Todos han sido reforzados con un 10 % de partículas de SiC de 15,3 μ m, en estado de recepción y recubiertas por sol-gel. Además se han incluido en el estudio las aleaciones sin reforzar a efectos comparativos.

- Materiales compuestos de la aleación A380. Procesados a 700 °C durante 1 h de contacto.
- Materiales compuestos de la aleación A356. Procesados a 700, 750, 800 y 850 °C durante 21 h de contacto.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Comportamiento a flexión

Las curvas tensión - deformación a flexión de los materiales ensayados se recogen en la figura 1. A partir de las curvas se han calculado la resistencia a flexión (Fig. 2 a) y tenacidad de fractura (Fig. 2 b).

La forma de la curvas es similar para todos los materiales ensayados, excepto para el compuesto fabricado en las condiciones de procesado más extremas, de 850 °C y 21 h con refuerzo en estado de recepción, donde la resistencia alcanzada ha sido mínima.



Fig. 1. Bending curves of the tested composites.



Fig. 2. Test results: a) Bending yield stress; b) Fracture toughness.



En la parte izquierda de la figura 2 a, donde se recogen la resistencia a flexión de las muestras procesadas a 700 °C y 1 h, se observa que la resistencia de la aleación A380 se ve incrementada en un 30 % con la adición de SiC, tanto en estado de recepción como tratado con sol-gel. En la parte derecha de la figura 2 a, se observa que la respuesta a flexión de los materiales compuestos fabricados con 21 h de interacción con el fundido se reduce respecto a la aleación A356 procesada a 700 °C durante 1 h. Además, se observa una tendencia decreciente con la temperatura de procesado para ambos refuerzos en estado de recepción y recubiertos. Destaca la alta reproducibilidad de los datos experimentales cuando el refuerzo ha sido tratado con sol-gel. Los valores mínimos de la tenacidad a fractura calculados para los materiales ensayados se presentan en la figura 2 b. Al haber determinado estos valores a partir de las curvas de flexión, se esperan tendencias similares a las observadas para la resistencia a flexión.

En general, en los materiales compuestos procesados a bajas temperaturas y tiempos de interacción se ha logrado mejorar la respuesta mecánica de la aleación por la incorporación del refuerzo. Sin embargo, los compuestos fabricados a temperaturas de 750 °C y mayores, así como a largos tiempos de interacción, presentaron resistencias a flexión bajas y descendientes con la temperatura, independientemente del estado superficial del refuerzo. Este comportamiento se explica en base a la formación compuestos Al_4C_3 e intermetálicos ricos en hierro, la cual aumenta con la temperatura de procesado. Ambos tienen conocidos efectos perjudiciales para las propiedades mecánicas, especialmente el compuesto interfacial el cual debilita las intercaras. La presencia de fracturas en estos compuestos también ha servido como origen a la propagación de grietas.

La tenacidad a fractura se espera que disminuya con la adición del refuerzo debido al incremento de las zonas para la nucleación de la grieta (partículas, intercaras y aglomerados), según ciertos autores [7]. Sin embargo, otros autores [8], proponen que es posible alcanzar buenas propiedades a fractura en materiales compuestos cuando se alcanza una distribución homogénea de un refuerzo de pequeño tamaño. En el presente estudio, la tenacidad de la aleación A380 se incrementa con la adición del refuerzo para bajas temperaturas y tiempos de procesado, lo cual sugiere que existe un buen mojado y distribución del mismo, especialmente cuando se recubre de sílice. Mientras que en los procesados a elevados tiempos y temperaturas, la disminución de la tenacidad se relaciona con la presencia de productos de reacción interfacial y compuestos intermetálicos frágiles que desmejoran las propiedades mecánicas del material.

3.2 SUPERFICIES DE FRACTURA

Las micrografías de la propagación de la grieta durante el ensayo de flexión de los compuestos A380/SiCp fabricados a 700 °C se recogen en la figura 3. En estos materiales la dirección que sigue la grieta durante su propagación está fuertemente influida por la presencia de las partículas y los defectos de colada. Tras el inicio de la fractura por la coalescencia de pequeñas grietas en la punta de la entalla, la fractura principal se propaga del silicio eutéctico y los precipitados de hierro situados en espacios interdendríticos y, después, por las intercaras matriz-partícula originando su descohesión y, en ocasiones, su fractura (Figura 3 a, b). Éste se considera el mecanismo dominante, aunque también se observan partículas fracturadas, probablemente debido a defectos pre-existentes en las mismas.





Fig. 3. SEM images of the crack propagation during bending test of the A380 alloy reinforced with: a), b) uncoated SiCp and c), d) sol-gel coated SiCp.



Fig. 4. SEM images of tested A356/SiCp composites processed at 21 h and 750 °C: a) uncoated SiCp, b) coated SiCp; 800 °C c) uncoated SiCp, d) coated SiCp.

La fractura de los compuestos A380/SiCp con refuerzo recubierto por sol-gel (Figuras 3 c y d) presenta mecanismos similares para el inicio y propagación de la grieta en la matriz, pero el comportamiento en los alrededores del refuerzo es diferente, donde la grieta se propaga de una forma más cohesiva. La figura 3 c muestra una partícula junto a la superficie de fractura en la que se observan microgrietas junto a la intercara.



Este hecho es indicativo de que la presencia de recubrimientos sol-gel favorece el enlace entre partículas y la matriz. La figura 3 d muestra un intermetálico de hierro fracturado en la grieta principal, junto con otras agujas fracturadas adyacentes al mismo.

Cuando la temperatura se mantiene 750 °C y el refuerzo está sin recubrir (Figura 4 a), la fractura tiene lugar por la ruptura de las fases ricas en hierro, junto con la descohesión del refuerzo y la deformación plástica de la aleación. Sin embargo, la figura 4 b, muestra una partícula recubierta de sílice en el borde de la grieta principal, donde se observa que la grieta no propaga por la intercara, sugiriendo un enlace más fuerte con la matriz respecto a las partículas sin tratar. La respuesta a fractura de los compuestos procesados a 800 °C, con partículas sin recubrir (Figura 4 c) y con partículas recubiertas de sílice (Figura 4 d), está fuertemente influenciada por la presencia de partículas degradadas, las cuales presentan fracturas previamente al ensayo. La formación del compuesto Al₄C₃ en las intercaras matriz-partícula favorece la descohesión de las partículas durante el ensayo. Las microgrietas y los compuestos de hierro fracturados, formados por las extremas condiciones de procesado, conducen a un crecimiento muy rápido de la grieta.

4. CONCLUSIONES

- La colada a 700 °C y la mezcla durante 1 h son las condiciones óptimas para la fabricación de compuestos Al/SiCp con propiedades mecánicas mejoradas respecto a la matriz.
- Los recubrimientos de sílice sobre las partículas evitan la degradación del refuerzo y mejoran la interacción matriz-partícula, especialmente a elevadas temperaturas.

REFERENCIAS

- S. TZAMTZIS, N.S. BAREKAR, N. HARI BABU, J. PATEL, B.K. DHINDAW, Z. FAN. Processing of advanced Al/SiC particulate Metal Matrix Composites under intensive shearing- A novel Rheo-process". Composites: Part A, Vol. 40, pp 144–151, 2009.
- R.K. UYYURU, M.K. SURAPPA, S. BRUSETHAUG "Tribological behaviour of Al-Si-SiCp composites/automobile brake pad system under dry sliding conditions". Tribology International, Vol. 40, pp 365-373, 2007.
- M. CAMPO, A. URENA, J. RAMS "Effect of silica coatings on interfacial mechanical properties in aluminium-SiC composites characterized by nanoindentation". *Scripta Materialia*, Vol. 52, pp 977-982, 2005.
- 4. JAE-CHUL LEE, JAE-PYOUNG AHN, JAE-HYEOK SHIM, ZHONGLIANG SHI, HO-IN LEE. "Control of the interface in SiC/Al composites". Scripta Materalia, Vol. 41, No. 8, pp 895-900, 1999.
- 5. J. RAMS, A. URENA, M. CAMPO "Dual layer silica coatings of SiC particle reinforcements in aluminium matrix composites". *Surface & Coatings Technology*, Vol. 200, pp 4017-4026, 2006.
- 6. Norma ASTM E399, Standard Test Method for Linear-Elastic Plane-Strain Fracture Toughness KIc of Metallic Materials.
- 7. K.K. ALANEME, A.O. ALUKO. Fracture toughness (KIc) and tensile properties of as-cast and age-hardened aluminium (6063)-silicon carbide particulate composites. Transactions A, 19 (4), 992-996, 2012.
- 8. D.B MIRACLE. Metal matrix composites From science to technological significance. Composites Science and Technology, 65, 2526 2540, 2005.



1095

Determinación de las propiedades mecánicas del biocomposite fibra de Bambú / PLA

<u>A. Pozo Morales</u>, A. Fernández López, Verónica Carcelén, A. Güemes Gordo, T. Rohr

Departamento de Materiales y Producción Aeroespacial, Universidad Politécnica de Madrid, España.

ar.pozo@aero.upm.es

RESUMEN

Las restricciones futuras en el campo de la industria aeronáutica y automovilística, a nivel medio ambiental, hace necesario el uso de nuevos materiales que cumplan con las condiciones estructurales y ambientales. Con tal finalidad, se fabrica un material compuesto de altas prestaciones formado a base de fibras naturales como el bambú y resina biodegradable PLA que tenga propiedades mecánicas específicas comparables al material compuesto fibra de vidrio E/ epoxy. El proceso de obtención de las fibras naturales, marca las propiedades finales del material, en el presente caso se elige un proceso mecánico, para la extracción de las tiras, que se utilizan para realizar un apilado manual que junto con la resina termoplástica PLA, y un procesado similar al RFI, forma el material compuesto biodegradable. El contenido en fibras es cercano al 50%, con una resistencia específica de 277 MPagr/cm³; el modo de rotura, es debido al fallo de la interfase tira de bambú –PLA y la posterior rotura de fibras. Se considera el posible uso del material en ciertas aplicaciones con un cierto nivel de carga, que tengan limitaciones medioambientales, como la industria automovilística, eólica, espacial.

PALABRAS CLAVE: Biocomposites, PLA, Bambú.

1. INTRODUCCIÓN

En la última década, ha incrementado el interés científico e industrial, con respecto al uso y desarrollo de un material compuesto basado en fibras naturales, debido a su alto rendimiento en términos de propiedades mecánicas específicas, significantes mejoras en sus procesado, resistencia química, bajo coste y densidad. Actualmente en la industria aeronáutica, espacial, automovilística, y eólica, se hace uso de materiales compuestos basados en fibra de carbono, fibra de vidrio con matriz epoxi, todos ellos son no biodegradables y tiene un significante impacto en el medioambiente.

Con el fin de reducir el coste medioambiental de este tipo de materiales y a su vez soportar valores de carga específicos similares al material compuesto de fibra de vidrio, se propone una alternativa que respete el medioambiente, compuesta por una determinada fibra natural y un polímero biodegradable.



El Bambú tiene un especial interés en Asia y Sudamérica, debido a sus altas propiedades mecánicas, alta tasa de crecimiento, es CO2 neutral, proviene de recurso renovables, bajo coste, sostenibilidad y disponibilidad. En la actualidad se utiliza en un gran número de estructuras civiles, como puentes, edificios. Debido a su carácter renovable y sus altas propiedades específicas, se considera al bambú como un candidato óptimo para realizar el papel de la fibra.

En el caso de la resina, el principal carácter que se considera es la biodegradabilidad y la compatibilidad con los procesos de fabricación. El ácido poliláctico PLA, es un termoplástico que proviene de recursos renovables como es el almidón, tiene un carácter completamente biodegradable, por lo que es el polímero elegido para formar el material compuesto biodegrable.

2. CONSTITUYENTES

2.1. Fibra

El proceso de extracción de la fibra, determina las propiedades finales del material compuesto; diversos autores *Font et al* [1], se han centrado en el uso de tratamientos químicos, para obtener las fibras, sin embargo el uso de tratamientos químicos, provocan una pérdida de propiedades, debido al ataque que se produce a la fibra en lugar de la matriz en la que se encuentra embebido (lignina). En el presente documento, se considera un proceso mecánico para obtener las tiras de la zona externa de la caña de bambú, que es la que tiene mejores propiedades mecánicas, debido a su alto contenido en fibra Fig. 1, se debe considerar que las fibras se encontraran embebidas en la matriz de lignina en todo el proceso, para facilitar el manejo de las mismas.



Fig. 1 Sección Transversal, zona externa útil

Existe cerca de 1000 especies denominadas con el nombre de Bambú, por lo que es necesario realizar un estudio de selección de la especie con mejores propiedades mecánicas.



Dos especies son las más utilizadas en Asia y Sudamérica en las construcciones civiles, debido a sus altas propiedades mecánicas, el Bambú Mosso y Guadua respectivamente, por lo que se realizó un ensayo mecánico de tracción a las tiras de la zona exterior para determinar la tensión de rotura Fig. 2, en la que se consideró siete especímenes para cada tipo, con una densidad media de 0,7 gr/cm³.



Resistencia específica σ11 (MPa gr/cm3)



Los valores de tensión de rotura se encuentran dentro del mismo orden, con una elevada desviación estándar, debido al carácter natural de la fibra , sin embargo la morfología es distinta, la distancia internodal es superior en el Bambú Guadua 33 cm comparada con los 25 cm de media del Bambú Mosso Fig. 3, debido a la presencia de los nudos las propiedades del conjunto disminuyen en torno a un 30 %, por lo que al tener una distancia internodal mayor, la estructura final tendrá un menor número de nudos.



Fig. 3 Distancia internodal Mosso (izquierda), Guadua (derecha).

El diámetro de la caña del Guadua es mayor 20 mm, por lo que la zona externa tiene una mayor área útil. En la zona externa, la distancia entre los haces es menor Fig. 4, por lo que tiene un mayor contenido en fibra, que le transfiere mejores propiedades mecánicas, comparado con el caso del Bambú Mosso.





Fig. 4 Sección transversal del bambú Guadua (izquierda), Mosso (derecha)

Se considera el tipo de especie Guadua como fibra natural, debido a su morfología y sus altas propiedades mecánicas. El material es proveniente de Colombia y es necesario un tiempo de maduración cercano a los 3 años, para obtener las mayores propiedades mecánicas.

2.2. Resina

Para realizar el proceso de fabricación que se ha elegido RFI, se considera la resina termoplástica en formato film, con un espesor de 0.025 mm. Se realizó un DSC, con el fin de obtener los parámetros de procesado de la resina como es la temperatura de fusión y el tiempo necesario para realizar el proceso de fundición.

2.3. Proceso de fabricación

El proceso de extracción de la fibra, se realiza a través de un proceso de mecanizado a la caña de bambú, de la que se obtiene las tiras con las que se realiza el apilado, seguido del correspondiente ciclo de fundición y el corte final de las probetas con las dimensiones estándar definidas por la norma.



Fig. 5 Mecanizado de las tiras de bambú



Fig. 6. Probeta a tracción longitudinal, del Biocomposite Bambú-PLA



3. RESULTADOS EXPERIMENTALES

Para realizar las probetas de los ensayos mecánicos de tracción, se considera una secuencia de apilado $(0^{\circ},0^{\circ},0^{\circ})$, y las dimensiones estándar de la norma UNE-EN ISO 527. Se considera un número de 10 probetas de 250mm de longitud, 15 mm de ancho y 3 mm de espesor medio. El ensayo mecánico se realiza en una máquina MTS-810 con una célula de carga de 100kN, con mordaza de cierre hidráulico.



Resistencia específica σ_{11} (MPa gr/cm3)



Fig. 7. Ensayo a tracción longitudinal en el biocomposite Bambú-PLA

El valor medio de la tensión específica de rotura es 277 MPagr/cm³, con una desviación estándar de 29 MPagr/cm³ se debe tener en cuenta que se trata de probetas sin la presencia de nudos. El valor de la desviación es menor de lo esperado, y si se considerase el uso de tiras únicamente de la capa externa, se reduciría.

El valor de tensión de rotura específico es superior al del material compuesto de fibra de vidrio tipo E y matriz epoxy, además se tiene en el nuevo material compuesto el carácter completamente biodegradable, lo que le confiere un uso en distintas aplicaciones, que tengan limitaciones medioambientales.

Se ha realizado un SEM Fig. 8, para analizar el modo de rotura a tracción longitudinal, se observa una grieta paralela a la dirección de la fibra, con un fallo del adhesivo PLA, por lo que la unión entre la fibra y su matriz lignina es más resistente que la interfase tira de bambú y PLA.



Fig. 8. SEM Rotura de probeta a tracción longitudinal



Con el programa ImageJ de digitalización de la imagen, se realiza un estudio del contenido de fibras en el material compuesto biodegradable. Se determina un contenido medio cercano al 46 % en contenido en fibras y un 4.1% de resina PLA. El tercer componente es la resina en la que ese encuentran embebidas los haces de bambú lignina.



Fig. 9 Contenido en fibra del biocomposite Bambú-PLA

4. CONCLUSIONES

La investigación en nuevos tipos de materiales, producen la apertura de nuevas vías de desarrollo. El uso de materiales compuestos biodegradables, reduciría el coste del reciclado, respetaría las limitaciones medioambientales que se van a imponer en ciertos sectores como el automovilístico, aeronáutico, espacial. Los valores específicos de propiedades como la tensión de rotura, hacen que se trate de materiales que tiene un futuro cercano, sin embargo es necesario una continua investigación, que mejore las propiedades de la interfase fibra matriz, a través de tratamiento de limpieza superficial, agentes acoplantes. Otro punto de investigación, es la realización de un proceso industrial robusto que produzca el material con un cierto nivel de calidad, con un precio reducido, para competir con materiales compuesto estándar de fibra de vidrio. La metodología de fabricación desarrollada, es viable en un proceso industrial y su implementación no supondría un coste elevado.

AGRADECIMIENTOS

Se agradece a la Agencia Espacial Europea, que financia la investigación a través de un proyecto Europeo entre la UPM, Abengoa y ESA. A su vez, la participación y colaboración en el proyecto de la compañía Abengoa.

REFERENCIAS

1. DAGANG LIU, JIANWEI SONG, DEBBIE, P. ANDERSON PETER R. CHANG, YAN HUA. (2012). Bamboo fiber and its reinforced composites: structure and properties, *Cellulose 19, pp. 1449–1480*



Caracterización y análisis del modo de fallo de materiales compuestos reforzados con fibras sometidos a impacto y flexión

M.A. Caminero, G.P. Rodríguez, V. Muñoz, A. Romero, J.L. Martínez, M.C. Serna, J.J. López

INEI, Instituto de Investigaciones Energética y Aplicaciones Industriales Campus universitario de Ciudad Real, 13071, Ciudad Real Miguelangel.caminero@uclm.es

RESUMEN

En este trabajo se plantean estudiar el comportamiento y análisis de fractura a impacto de baja velocidad de materiales compuestos reforzados con fibra de carbono de uso aeronáutico. Se han realizado ensayos Charpy y flexión de 3 puntos, analizando la influencia del tipo de laminado y dirección de impacto. Por último, se ha estudiado la zona de fractura, utilizando diversas técnicas de microscopía óptica.

PALABRAS CLAVE: Daño a impacto, Flexión, mecanismos de fractura, Ensayo Charpy, Ensayo de flexión de tres puntos

1. INTRODUCCIÓN

Existe una demanda creciente en la industria actual de estructuras fabricadas con materiales compuestos debido a la multitud de ventajas que estos presentan en comparación con los materiales convencionales, en especial en las aplicaciones que requieren un ratio de alta resistencia y rigidez en función del peso [1-4]. La industria aeroespacial se ha beneficiado en gran medida de estas propiedades e incorpora materiales compuestos en sus aviones. No obstante, las aeronaves pueden estar sometidas a cargas de impacto de diversa naturaleza, tales como choques accidentales con obstáculos en pista durante despegues y aterrizajes, impactos de aves, granizo o caída de herramientas durante labores de mantenimiento [5-6]. Los materiales compuestos presentan la dificultad de ser susceptibles al daño en la zona interna de su espesor, que puede no ser visible a simple vista, como por ejemplo daño por delaminación interna. Es por este motivo que resulta difícil la detección y reparación del daño. Esto unido a otros modos de fallo típicos como rotura de matriz y de fibras [7-8] desencadenan una reducción de la capacidad resistente en servicio de la estructura de material compuesto. Estos modos de fallo en materiales compuestos sometidos a impacto a baja velocidad presentan una fuerte dependencia de diversos factores, tales como las propiedades de los constituyentes, espesor total y secuencia de laminado. Asimismo, el estudio del comportamiento de este tipo de materiales frente a cargas cuasi-estáticas de flexión es de gran importancia. Las aeronaves sufren esfuerzos de flexión en el fuselaje y en las alas, externamente y en su estructura interna de costillas y larguerillos.



El objetivo principal de este estudio consiste en la caracterización de materiales compuestos de resina epoxi reforzados con fibra de carbono frente a cargas dinámicas de impacto a baja velocidad y cargas cuasi estáticas de flexión. Para ello se han realizado una serie de ensayos que han determinado la absorción de energía y los mecanismos de fallo en diferentes tipos de laminados fabricados con el material M21E/IMA, un preimpregnado unidireccional utilizado en las estructuras primarias del sector aeronáutico. Los ensayos de impacto a baja velocidad se han llevado a cabo mediante ensayos con péndulo Charpy, mientras que los ensayos de flexión se han realizado mediante el ensayo de flexión por tres puntos. Finalmente, se han utilizado micrografías ópticas para analizar las superficies de fractura, y así caracterizar los modos de fallo presentes para cada tipo de configuración de apilado.

2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

2.1. Material y preparación de probetas

Las probetas se han fabricado a partir de material preimpregnado carbono/epoxi de la empresa Hexcel Composites Ltd. La fibra de carbono es de alta resistencia unidireccionales (IMA), preimpregnada en resina epoxi Hexcel M21E (contenido en resina de un 34% en volumen). La lámina es de 300 mm de ancho y 0,262 mm de espesor.

El material final se apila manualmente en placas de 200 x 200 mm² con las siguientes configuraciones de laminado son las siguientes: laminados Unidireccionales de 12 láminas $[0]_{12}$, $[90]_{12}$ y $[45]_{12}$ y multidireccionales de 12 láminas Cross-ply $[(0/90)_3]_S$, Angle-ply $[(\pm 45)_3]_S$ y Cuasi isótropo $[0/90/(\pm 45)_2]_S$. El espesor total de la placa es de 2,7 mm. Las propiedades de resistencia y rigidez de una lámina de M21E/IMA curada bajo cargas de tensión y compresión proporcionadas por el fabricante, Hexcel Composite Ltd., se presentan en la Tabla 1.

Las placas de laminado se curan siguiendo el ciclo de curado recomendado por el fabricante. Este proceso se reproduce mediante una prensa de platos calientes y una bomba de vacío que se conecta al embolsado. El ciclo se realiza a 7 bar y se programa una rampa de calentamiento (1-3°C/min), 180°C durante 120 min y por último un rampa de enfriamiento de 2-5°C/min. Para los ensayos de impacto y flexión se han seguido las normas UNE-EN ISO 179 y UNE-EN ISO 178 respectivamente [15-16]. Las probetas se han cortado de los laminados fabricados y sus dimensiones son en impacto de 75 x 10 x 2,7 mm y en flexión de 65 x 10 x 2,7 mm.

E_{II}	E ₂₂	G_{12}	v_{12}	σ_{IIT}	σ_{IIC}	$ au_{12}$
178 GPa	8,4 GPa	5,2 GPa	0,39	3050 MPa	1500 MPa	95 MPa

Tabla 1: Propiedades de resistencia y rigidez del compuesto M21E/IMA

2.2 Ensayo de impacto a baja velocidad

Se ha utilizado ensayo de impacto mediante péndulo Charpy para estudiar la absorción de energía y caracterizar el tipo de modo de fallo presente en el material para cada laminado. La energía absorbida se calcula mediante la diferencia de energía potencial del péndulo antes y después del impacto.



La resistencia a la energía de impacto se expresa como esta energía dividida por el área de la sección media de la probeta. La dirección de aplicación de la carga se realiza perpendicular a la lámina. El péndulo utilizado es de 300 J, con una velocidad de 5,42 m/s y una distancia entre apoyos de 40 mm. Se han realizado 6 ensayos para cada configuración de laminado. Se ha seguido la norma UNE-EN ISO 179.

2.3. Ensayo de flexión por tres puntos.

Los ensayos de flexión por tres puntos siguen la norma UNE-EN ISO 178 y se han llevado a cabo mediante una máquina de ensayo universal electro-mecánica de 50 kN. La carga de flexión se aplica a una velocidad de 2 mm/min. Se han realizado dos ensayos para cada configuración de laminado. De la curva carga-desplazamiento se extraen los datos para el cálculo de la resistencia de flexión σ_f y el módulo de rigidez de flexión E_{f_2} según la normativa.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Fractura dinámica por impacto

La figura 1 representa los valores de energía absorbida en el impacto para cada configuración de laminado junto con los tipos de mecanismos de fallo que presentan ante la fractura. Se observa que las configuraciones de laminado simples son las que presentan unos menores valores de energía absorbida, siendo los de las configuraciones unidireccionales 90° y 45° significativamente más bajos que la configuración 0°. La configuración 0° presenta rotura de fibras y delaminaciones, mientras que las de 90° y 45° presentan únicamente rotura frágil de matriz, modo de fallo menos energético.

Los laminados multidireccionales presentan mayores valores de energía que los unidireccionales. La configuración Cross-ply [0/90] presenta una gran dispersión en los resultados, fruto de la anisotropía de sus láminas constituyentes. Por otro lado la configuración angle-ply [\pm 45] presenta una alta resistencia frente a impacto debido, como se puede ver en la figura 2, a su modo de fallo macroscópico de entrelazamiento de láminas adyacentes tras las delaminaciones internas y roturas de matriz. Por último la configuración cuasi isótropa [0/90/ \pm 45] presenta un valor elevado de energía absorbida, junto con modos mixtos de mecanismos de fallo.

3.2. Fractura cuasi estática por flexión

Los resultados del ensayo de flexión por tres puntos se muestran en la figura2. En cuanto a las configuraciones unidireccionales, de nuevo se observan diferencias entre 0° y las de 90° y 45°. La primera presenta un alto valor de resistencia a flexión, que alcanza hasta 1297 MPa debido a la elevada densidad de fibras en disposición perpendicular a la aplicación de la carga, y el fallo del material proviene de una delaminación interlaminar. Las configuraciones 90° y 45° se caracterizan por presentar unos valores de resistencia a flexión muy bajos y un modo de fallo por fractura frágil de matriz.

Los laminados multidireccionales por su parte, presentan características combinadas de los unidireccionales. La configuración Cross-ply muestra una alta resistencia a flexión debido a la actuación de la fibra en las láminas de 0°, pero presenta un fallo por rotura de matriz cuando la grieta progresa hasta la mitad del laminado donde se localiza la doble lámina de 90°. La configuración Angle-ply presenta, al igual que en impacto, tendencia de pseudo-ductilidad y la probeta falla sin presentar grietas, solo una curvatura general. Por último la configuración Cuasi isótropa, que muestra una curva



similar a la de la configuración 0°, con alta resistencia, y que se beneficia de la capacidad pseudo-dúctil de su laminado interno Angle-ply.



Figura 1: Fractografías de laminados unidireccionales y multidireccionales después del impacto



Figura 2: Resistencia y rigidez a flexión en función del laminado





Figura 3: Comparativa de propiedades de impacto y flexión por laminado

3.3. Comparativa entre resistencia a impacto y flexión

Existe una clara analogía entre el ensayo de impacto Charpy y el de flexión por tres puntos. En ambos ensayos la probeta se encuentra biapoyada y se le aplica una carga en la sección media de la misma. La diferencia más relevante es la velocidad de aplicación de la carga que en el ensayo de impacto Charpy es de 5 m/s (ensayo dinámico a baja velocidad) y en el de flexión por tres puntos es de 2 mm/min (ensayo cuasi estático). En la figura 3 representa una comparativa de los valores de energía absorbida en el impacto y los valores de resistencia a flexión para cada secuencia de laminado. Se observa que no necesariamente las configuraciones más resistentes frente a impacto lo son también frente a flexión. Cabe destacar la configuración Unidireccional 0°, que si bien es la configuración que mejor se comporta a flexión, su anisotropía provoca un empeoramiento en las propiedades de impacto que por ejemplo la configuración Cross-ply. Otra configuración a señalar es la Angle-ply, que posee las mejores propiedades de resistencia al impacto, pero que sin embargo en flexión no consigue soportar una tensión muy alta. Se debe a que en impacto presenta un fallo macroscópico de entrelazado que no llega a producirse en flexión.

3. CONCLUSIONES

- (1) La configuración simple Unidireccional 0º se comporta de manera opuesta a la de 90º. La primera presenta una buena capacidad de absorción de energía de impacto debido al trabajo resistente de la fibra, mientras que en la segunda se produce la fractura frágil del material debido al trabajo exclusivo de la matriz.
- (2) La configuración simple Unidireccional 45° presenta un comportamiento próximo al de 90°, ya que el modo de fallo es fractura de matriz. Sin embargo, el recorrido diagonal de la grieta le confiere una mínima resistencia frente a impacto.
- (3) Las configuraciones compuestas presentan una mejor absorción de energía deimpacto. La configuración Cross ply [(0/90)₃]_s muestra una dispersión en los resultados derivada de la polaridad de comportamiento de sus láminas constituyentes. La configuración Angle ply [(±45)₃]_s presenta un comportamiento pseudo-dúctil debido al entrelazado dsus láminas, lo cual le confiere una alta resistencia frente a impacto. La configuración cuasi isótropa es globalmente la



mejor ateniéndose a la energía absorbida para ambas direcciones de impacto ya que se beneficia de las propiedades de las configuraciones Unidireccional 0 y *Angle ply*.

- (4) La resistencia a flexión está directamente relacionada con la proporción de contenido de fibras a 0°. Las configuraciones Unidireccionales a 90° y a 45° presentan fractura frágil de matriz.
- (5) Las configuraciones que contienen fibras a 0° como la Unidireccional 0, *Cross ply* y cuasi isótropa tienen una rigidez de flexión similar.
- (6) Las configuraciones unidireccional 0, *Angle ply* y cuasi isótropa presentan curvas fuerza-desplazamiento con un trazado típico de un comportamiento 'dúctil', en comparación con las Unidireccionales 90 y 45.
- (7) Las configuraciones más resistentes frente a impacto (*Angle ply* y cuasi isótropa) y frente a flexión (unidireccional 0 y *Cross ply*) no coinciden. Por el contrario, las menos resistentes sí lo hacen y son las que presentan rotura frágil de matriz.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Junta de Comunidades de Castilla-La Mancha la financiación obtenida a través del proyecto PPII-2014-009-A.

REFERENCIAS

- [1] Soutis C. Fibre reinforced composites in aircraft construction. *Progress in Aerospace Sciences*, 41 (2005) 143-151.
- [2] Caminero M.A., Pavlopoulou S., Lopez-Pedrosa M., Nicolaisson B.G., Pinna C., Soutis C. Using digital image correlation techniques for damage detection on adhesively bonded composite repairs. *Advanced Composite Letters*, 21 (2012) 51-57.
- [3] Morioka K., Tomita Y. Effect of lay-up sequences on mechanical properties and fracture behavior of CFRP laminate composites *Materials Science* 45 (2000) 125-136.
- [4] Gardiner G. Primary structure repair: The quest of quality. Hight Performance Composites. *Composite World* (2011)
- [5] Hu F.Z., Soutis C. Strength prediction of patch-repaired CFRP laminates loaded in compression. *Composites Science and Technology* 60 (2000) 1103–14.
- [6] Georgiadis S., Gunnion A.J., Thomson R.S., Cartwright B.K. Bird-strike simulation for certification of the Boeing 787 composite moveable trailing edge, *Composite Structures* 86 (2008) 258–268.
- [7] Shi Y., Swait T., Soutis C. Modelling damage evolution in composite laminates subjected to low velocity impact. *Composite Structures* 94 (2012) 2902-2913.
- [8] Olson R. Modelling of impact damage zones in composite laminates for strength after impact. *Aeronautical Journal* 116 (2012).



Comportamiento a fatiga de uniones soldadas de termoplásticos reforzados

M. Cañas¹, I.F. Villegas², J. Cañas¹, F. París¹ ¹Grupo de Elasticidad y Resistencia de Materiales, Escuela Técnica Superior de Ingenieros, Universidad de Sevilla ²Delft University of Technology. Delft. Netherlands

RESUMEN

Se estudia el comportamiento bajo solicitaciones de fatiga (R=0,1) de dos termoplásticos reforzados con fibra de carbono, uno amorfo (PEI) y otro semicristalino (PPS) sobre configuraciones de solape simple (single lap joint) soldadas mediante ultrasonidos. Se determinan experimentalmente las tensiones residuales asociadas al proceso de soldeo mediante dos técnicas de relajación. Los resultados apuntan a que el termoplástico amorfo presenta un comportamiento a fatiga peor que el semicristalino observándose en este último un claro límite de fatiga en el entorno del 30-35% de la resistencia estática.

PALABRAS CLAVE: Termoplásticos reforzados, soldadura por ultrasonidos, tensiones residuales, fatiga.

1. INTRODUCCIÓN

El uso de materiales compuestos de matriz polimérica en la industria aeroespacial y de la automoción es ya un hecho innegable, llegando incluso a ser el material predominante en los últimos desarrollos aeronáuticos. Atendiendo al tipo de resina distinguimos dos grandes grupos, los materiales de matriz termoplástica y los de matriz termoestable. Las resinas termoplásticas, en comparación con las termoestables presentan una serie de ventajas tales como que no tienen fecha de caducidad, presentan alta reciclabilidad, tienen una excelente resistencia a la fractura y una alta tolerancia al daño. Sin embargo, una de sus principales características es que pueden ser reutilizadas muchas veces tras su fabricación introduciendo calor y/o presión [1]. Debido a esta característica, los termoplásticos pueden ser soldados evitando así la necesidad de recurrir a uniones mecánicas. Esta operación de soldeo se realiza en un corto espacio de tiempo, y a priori presenta claras ventajas frente a otros procedimientos de unión como la unión mecánica o mediante adhesivos empleadas en los materiales de matriz termoestable [2].

Para conseguir una soldadura de calidad en materiales termoplásticos este debe ser calentado por encima de la Temperatura de Transición Vítrea (T_g) o la Temperatura de Fusión (T_m) dependiendo de la estructura del polímero (amorfo o semicristalino). Una vez que la temperatura es alcanzada, se aplica presión, creando un contacto íntimo entre las superficies. Posteriormente, las asperezas superficiales son deformadas y el gas



atrapado entre las piezas es eliminado debido a que la capa fundida fluye hacia afuera. El proceso concluye con la difusión molecular y la unión de las cadenas poliméricas. Finalizada la unión, la intercara entre las piezas soldadas queda indiscernible, como se puede ver en la Fig. 1a, mientras que en las uniones adhesivas, la unión entre las dos piezas es claramente visible (Fig. 1b). Por último, el proceso de enfriamiento permite la recristalización (en caso de semicristalinas) de las matrices.



Fig. 1 Micrografía de unión soldada por ultrasonidos (a) y por unión adhesiva (b).

En termoplásticos, se usan diferentes técnicas para soldar, clasificándose éstas según el procedimiento que se emplee para aplicar calor. Dentro de estas técnicas la empleada en este trabajo ha sido la de ultrasonidos. En soldadura por ultrasonidos, altas frecuencias y bajas amplitudes son necesarias. Las vibraciones inducen movimiento molecular y la fricción genera calor. El principal inconveniente asociado a esta técnica y al equipo empleado (ACU Dynamic 3000) es el tamaño de la pieza a soldar y la configuración de las piezas a unir, solo solape. El proceso de soldeo es muy similar al de soldadura por resistencia de metales, distinguiéndose prácticamente las mismas fases. Los parámetros que controlan la soldadura son la amplitud y frecuencia de la vibración, el tiempo de soldeo y fuerza aplicada durante este tiempo, y el tiempo de solidificación y fuerza durante este tiempo [3]. Estudios realizados por Villegas [4] describen con profundidad las etapas del proceso y establecen las condiciones óptimas de los parámetros para conseguir una soldadura con una adecuada resistencia a cortadura.

Al igual que en los procesos de soldeo de metales esta operación provoca una distribución de temperaturas no uniformes que lleva aparejada un estado de deformaciones no compatible que provoca la aparición de tensiones internas. En metales, debido fundamentalmente al comportamiento plástico a cualquier temperatura, estas tensiones no desaparecen una vez finalizado el proceso y quedan almacenadas como tensiones residuales. Los materiales termoplásticos, usados en este trabajo, no presentan comportamiento plástico a temperatura ambiente ni a temperaturas ligeramente por debajo de la Tg, sin embargo, la no linealidad asociada a la dependencia de propiedades con la temperatura provocan la aparición, desde el punto de vista macroscópico, de tensiones, que en principio no desaparecen finalizado el proceso. Dichas tensiones podrían tener influencia en el comportamiento en servicio de piezas realizadas con materiales termoplásticos.

El objetivo principal de este trabajo es por un lado evaluar experimentalmente las tensiones residuales asociadas al proceso de soldeo por ultrasonidos. Se han empleado materiales reforzados con fibra de carbono con dos tipos de matrices termoplásticas una semicristalina Polyphenylene sulphide (PPS) y otro amorfa Polyetherimide (PEI). Para el material PPS se han considerado dos condiciones de soldeo diferentes en la que una de otra se diferencia en la fuerza que se aplicaba durante la fase de vibración. Por otro lado, se han llevado a cabo ensayos de fatiga con el objetivo de obtener la curva SN de comportamiento.



2. PREPARACION DE MUESTRAS

Como se ha comentado con anterioridad, los materiales usados en este trabajo fueron dos tipos de matrices termoplásticas ambas reforzadas con fibra de carbono. Las matrices eran la amorfa (PEI) y la semicristalina (PPS). La configuración de refuerzo elegida fue un tejido 5HS con refuerzos a 0° y 90°. La información técnica de los materiales puede ser consultada en el "datasheet" suministrado por el fabricante (Tencate, 2014, http://www.tencate.com). No obstante, para disponer de las propiedades de rigidez concretas de los materiales fabricados se llevaron a cabo ensayos de tracción según la norma UNE-EN ISO 527-4. Los resultados medios obtenidos se muestran en la tabla 1, estando los mismos en concordancia con los suministrados por el fabricante.

Tabla 1. Propiedades de Rigidez de los materiales empleados.

PEI 0º		PEI 90º		PPS 0º		PPS 90⁰	
Módulo E (Gpa)	Poisson Coef.						
57,76	0,02	58,57	0,04	66,29	0,04	66,46	0,04

Una vez fabricados y caracterizados los laminados se cortaron los paneles para conformar mediante soldadura probetas de lap shear que serían ensayadas posteriormente a fatiga. La configuración adoptada fue la de simple solape. Toda la preparación del material se llevó a cabo en la Universidad Técnica de Delft (TU Delft). Para soldar las piezas, se empleó una máquina de soldadura por ultrasonidos ACU Dynamic 3000 (Rinco Ultrasonic AG Company). Entre todos los parámetros involucrados en la calidad de la soldadura, sólo se cambió la fuerza "Trigger" que es la fuerza a la cual el proceso de soldadura comienza. En la tabla 2 se muestran los parámetros de soldeo empleados, un conjunto para PEI y dos para PPS.

	Force Build up		Melting on			Solidification	
Proceso	Velocidad	Trigger	Velocidad	Amplitud	Desplaz.	Fuerza	Tiempo
	(N/s)	Force (N)	(N/s)	(µm)	(mm)	(N)	(ms)
PEI-C1		600			0,17		
PPS-C1	600	600	0	64.7	0,25	1500	4000
PPS-C2		1500			0,28		

Tabla 2. Parámetros de soldeo.

Como ejemplo de la evolución de las variables durante el proceso de soldeo se muestra en la Figura 2 la evolución en el tiempo de la potencia y del desplazamiento del "sonotrodo" para una probeta PPS.



Fig. 2 Ciclo de Soldeo. Potencia y recorrido frente a tiempo.



Una vez soldadas las probetas se procedió a su inspección mediante pulso eco manual. Al analizar las probetas, no se apreciaron atenuaciones y movimientos del eco de fondo significativos como para ser reportados.

3. DETERMINACIÓN DE LAS TENSIONES RESIDUALES

Para la evaluación de tensiones residuales, dada la geometría de las probetas, se contemplaron 3 procedimientos, todos basados en la relajación del estado tensional por alteración de la geometría. El procedimiento I consistió en pegar una roseta biaxial en la zona solapada y someter a la probeta a un ensayo de "lap shear", al producirse la separación de las dos semiprobetas, la lectura de las bandas junto con las propiedades de rigidez permitiría conocer el estado tensional residual. Este procedimiento no resultó satisfactorio dado que al producirse la separación de las bandas. Como alternativa, procedimiento II, se usó esta misma idea pero en probetas sometidas a fatiga y niveles bajos de carga. Dado que el material presentaba un comportamiento elástico lineal, no cabría pensar en posibles relajaciones del estado tensional originado por la fatiga. El procedimiento III, también de relajación, consistió en aislar la zona solapada de una de las semiprobetas. Ello se llevó a cabo mediante operación de corte y mecanizado tal como se esquematiza en la Figura 3. En la tabla 3 se muestran los valores medios de los resultados obtenidos con los dos procedimientos.



Fig. 3 Procedimientos para evaluar las tensiones residuales.

	Pro	oc II	Proc III		
Material	σ_0	σ_{90}	σ_0	σ_{90}	
PEI	15,3	-10,6	5	-7	
PPS_C1	20,2	-1,6	21	-4	
PPS_C2	41	-15			

Tabla 3 Tensiones residuales. Unidades en MPa

En general los valores encontrados son bajos (<5% de la resistencia a tracción). En cuanto a las diferencias encontradas en los materiales, se podría decir que la razón debe estar relacionada con la estructura interna del material. PEI al ser amorfo, podría presentar un nivel más bajo de tensiones residuales que el semicristalino PPS. El nivel de tensiones encontrado es similar al que otros autores han encontrado en uniones termoplásticas a tope [5].

4. COMPORTAMIENTO A FATIGA

Por último se procedió a ensayar estáticamente y a fatiga, llevándose a cabo ambos ensayos sobre probetas de "single lap shear", empleándose una geometría sin tacones



como la definida por la Norma EN pr2667. Estudios realizados previamente por Cañas, M. [6] muestran que el empleo de geometrías alternativas (probetas de doble muesca o el empleo de tacones de alineamiento) no conduce a mejoras significativas en el comportamiento estático.

Los resultados estáticos fueron similares en todos los casos analizados. Así, los valores medios de tensión última a cortadura obtenidos fueron para PEI de 33,2 MPa y para el PPS condición 1 y 2 de 36,4 y 34,6 MPa respectivamente.

Los ensayos de fatiga se llevaron a cabo en una máquina universal INSTRON 8801, los valores de carga máxima oscilaron entre el 80% y el 30% de las cargas estáticas, el valor R fue 0,1 y la frecuencia empleada de 10Hz. Se llevaron también a cabo ensayos en probetas a un valor de 50% de la carga estática, a frecuencias de 5 y 18 Hz para comparar el posible efecto sobre el número de ciclos, no apreciándose cambios significativos. Los ensayos se interrumpían si se superaban los 3,7 millones de ciclos sin romper. En la Figura 4 se muestran las curvas SN obtenidas, así como el ajuste por mínimos cuadrados, para los casos analizados.



Como puede apreciarse, el comportamiento a fatiga es muy similar en todos los casos siendo ligeramente más favorable en las probetas de PPS que en las de PEI. Analizando el mecanismo de fallo (Figs. 5 y 6) se vio que en todos los casos el mecanismo de rotura es interlaminar o delaminación, lo que indica, en cierta medida, que la soldadura fue satisfactoria. Otros investigadores [7, 8] han realizado también estudios a fatiga sobre configuraciones similares con otros materiales y otros procedimientos de soldeo y las conclusiones relevantes son similares a las obtenidas



30% 50% 50% Fig. 5 Modo de fallo PPS condición 1 (% carga estática).





30%

50%

Fig. 6 Modo de fallo PEI condición 1 (% carga estática).

5. CONCLUSIONES

Como conclusiones más relevantes de trabajo realizado citaremos:

- El nivel de tensiones residuales asociado al proceso de soldeo es muy similar para los dos materiales y los dos casos de soldeo contemplados. El nivel globalmente es bajo por lo que no hace pensar que sea muy influyente el comportamiento tanto estático como a fatiga.
- El comportamiento a fatiga es también muy similar aunque las probetas de matriz PPS presentan un comportamiento más favorable que las PEI.
- Para las probetas PPS y para ambas condiciones de soldeo se observó que para un nivel de carga del orden del 35% de la carga de rotura estática a cortadura la probeta no rompía por debajo de 3,7 millones de ciclos.

REFERENCIAS

- 1. BAKER, A., et al (2004). "Composite Materials Aircrafts Structures". AIAA. REF
- 2. SHI, H., et al (2103). "Strength and failure modes in resistance welded thermoplastic composite joints: Effect of fibre-matrix adhesion and fibre orientation", Composites Part A 55, pp 1-10.
- 3. YOUSEFPOUR A., et al. (2004). *"Fusion Bonding/Welding of Thermoplastic Composites"*. Journal of Thermoplastic Composite Material. Vo. 17. pp 303-341.
- 4. VILLEGAS, I.F. (2013). "In Situ Monitoring of Ultrasonic Welding of Thermoplastic Composites Through Power and Displacement Data". Journal of Thermoplastic Composite Materials. 14. pp 1-20.
- LEGGATT, R.H., TAVAKOLI, S.M. (1997). "Measurement of Residual Stresses in Welded Thermoplastics". Plastic Rubber and Composites Proceesingand Applications. Vo. 26 N° 5, pp 222-229.
- 6. CAÑAS, M. (2015). "Ultrasonic Welded Thermoplastic Composites. An Experimental Study on the Static and Fatigue Behaviour". Proyecto Fin de Carrera, Escuela Superior de Ingenieros de Sevilla.
- 7. DUBE, M., et al. (2013). "Characterization of Resistance-Welded Thermoplastic Composite Double Lap Joints Under Static and Fatigue Loading". Journal of Thermoplastic Composite Material. pp 1-15.
- 8. VILLEGAS, I.F. et al. (2012). "Process and Performance Evaluation of Ultrasonic, Induction and Resistance Welding of Advanced Thermoplastic Composites". Journal of Thermoplastic Composite Material. 26 (8). pp 1007-1024.



Testing of fiber reinforced composites

Dipl.-Phys. Robert Strehle, Dipl.-Ing. Helmut Fahrenholz Zwick GmbH & Co KG, Germany

ABSTRACT

Since many years Zwick works successfully with known companies and Universities in this scope of applications. A lot of testing machines for fiber reinforced composites have been developed and supplied since. Thus, a comprehensive range of products has been developed and standardized. A large part of these activities concerns quasi static materials testing in the field of chips, which is performed by using standardized testing methods.

We will present a selection of current test methods and the corresponding test systems that Zwick can offer. An overview of international standardization in the field on fiber reinforced composites will be given. A main focus is the presentation of different methods of compression testing. Other test methods such as tensile, IPS, flexure, ILS, different shear methods and the determination of energy release rate in mode I, mode II and mixed mode I/II will shortly be presented.

1. INTRODUCTION

Based on international and industrial standards a wide range of common testing methods are introduced. Tensile tests are described on ISO, ASTM, Airbus and Boeing standards.

A main focus is shown on different compression testing methods and a special tool from IMA in Dresden will be introduced.

Finally an overview about shear, flexure and other testing methods are shown.

1.1 Tensile Tests

Typical tensile tests on unidirectional laminates are tested parallel to the direction of the fiber (0°) or perpendicular to the fiber direction (90°) .



Fig. 1. Tensile Grips with typical sample geometries of 15, 25 and 50mm width



1.2 Compression Tests

In general compression tests are performed either in end loading, shear loading or a combination of both.



Fig. 2. Hydraulic composites HCCF compression fixture

The HCCF fixture performs shear loading and combined loading compression tests with significantly improved handling

1.3 Open hole and filled hole compression Tests

In general compression tests are performed either in end loading, shear loading or a combination of both



Fig. 3. Boeing and ASTM tool, shorter Airbus AITM sample which can be tested in the above HCCF fixture

1.4 Interlaminar shear strength

Short Beam Shear (SBS) tests to assess the ILSS can be performed by using a sufficiently rigid 3-point bending fixture. The method does not supply a result being a real shear property as peak stresses near to the loading fin are present. The result is therefore called "Apparent Shear Stress".

An exact span adjustment (\pm 0.3 mm) and a very centering of the loading nose is crucial for these test.





Fig. 4. Test fixture to assess the ILSS

1.4 Fracture toughness, $G_{\rm IIc}$ / G

Three different fracture modes describe the type of charging, "Crack Opening", "In-Plane Shear" and "Out of plane Shear". Mode I and Mode II are currently used for Composites



Fig. 5. Mode I Double Cantilever Beam and Mode II End Notch Flexure

Mixed Mode Bending applies to unidirectional laminates. It combines mode I (opening) and mode II (shear by bending)





Fig. 5. Test fixture for mixed mode bending

2. CONCLUSIONS

A wide range of different testing methods are required to characterize fiber reinforced composites. The presentation is meant to show and discuss the most common applications in this field.



Comportamiento a fatiga en Modo Mixto I/II de materiales compuestos epoxi-carbono.

C. Rocandio¹, J. Viña¹, V. Mollón¹, A.Argüelles², J. Bonhomme²

¹Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica, Universidad de Oviedo, España.

²Departamento de Construcción e Ingeniería de Fabricación, Universidad de Oviedo, España.

RESUMEN

El ensayo a fatiga en Modo Mixto I/II es un ensayo dinámico con el que se pretende estudiar el comportamiento de un material sometido a cargas cíclicas constantes y de esta manera determinar el punto óptimo de utilización y la durabilidad del mismo bajo diferentes cargas compuestas. El procedimiento de ensayo consiste en someter a una probeta a esfuerzos de fractura tanto de abertura como de deslizamiento (Modo Mixto I/II) de manera dinámica, empleando un dispositivo MMB, controlando las cargas aplicadas, máxima y mínima, y observando, mediante un microscopio móvil, el crecimiento de grieta que se produce.

El material utilizado es un compuesto de matriz epoxi MTM45-1con refuerzo de fibra de carbono IM7 unidireccional que presenta una grieta inicial, en el plano medio, creada durante el proceso de fabricación. El fallo en este tipo de material viene dado principalmente por efecto de la deslaminación cuando sobre el frente de grieta se conjugan los efectos de los modos I y II. El trabajo presenta el comportamiento para un grado de mixticidad determinado y para varios niveles de tensión.

PALABRAS CLAVE: fatiga, fractura, modo mixto.

1. INTRODUCCIÓN

El uso de los materiales compuestos laminados ha ido extendiéndose de manera notable en diversas aplicaciones industriales debido a sus características mecánicas (excelente relación rigidez/peso y resistencia/peso, facilidad de conformado, resistencia a la corrosión, etc.). Sin embargo, a diferencia de lo que ocurre en los materiales tradicionales metálicos, el fallo de un material compuesto laminado está asociado a la aparición de diversos mecanismos de daño. De entre ellos, uno de los mecanismos más críticos por su repercusión en la integridad del componente y por su dificultad de predicción, es la deslaminación o fractura interlaminar, El fallo por deslaminación en materiales compuestos laminados es un problema de enorme interés, sobre todo en aquellas aplicaciones en las que el nivel de fiabilidad y seguridad exigida es importante.

El objetivo del presente trabajo es la determinación de la tenacidad a fractura bajo



cargas cíclicas para la propagación de grietas interlaminares en modo Mixto I/II, (mixed-mode bending test MMB). El crecimiento de la grieta, o deslaminación, no es algo estático sino que va aumentando con el paso del tiempo, no por causa de una carga constante sino más bien es debido a la presencia, en el trabajo cotidiano de estos materiales, de unas cargas fluctuantes. En condiciones normales de servicio los compuestos laminados son empleados en elementos donde las cargas son variables con el tiempo.

2. PROCESO EXPERIMENTAL

2.1. El ensayo MMB. Generalidades

El ensayo MMB fue inicialmente propuesto por Reeder y Crews en 1988 [1, 2], revisado posteriormente por los mismos autores y adoptado finalmente como una norma ASTM en 2001 (actualizada en 2006 [3]).

Este método de ensayo pronto ha ganado gran popularidad debido a que permite una amplia gama de grados de mixticidad que se caracteriza utilizando una única geometría de la probeta. Además, asumiendo un modelo mecánico lineal, la prueba MMB puede considerarse como la superposición de los ensayos de doble cantilever beam (DCB) [4] y end-notched flexure (ENF) [5]. Por lo tanto, los modelos desarrollados para estas últimas pruebas pueden ser utilizados para interpretar los resultados de la prueba de MMB, en particular, para determinar las contribuciones modales de tasa de liberación de energía, $G_I y G_{II}$.

La prueba MMB, mostrada esquemáticamente en la figura 1, es básicamente un ensayo de flexión que se lleva a cabo en una probeta de material compuesto laminado unidireccional con una anchura *B*, un espesor *H*, y una grieta inicial a_0 y está simplemente apoyada entre dos puntos que distan una longitud 2*L*. La deslaminación divide el laminado en dos sublaminados de igual espesor, h = H/2.



Fig. 1 Esquema del ensayo MMB

2.2. Probetas utilizadas

La probeta utilizada para el ensayo MMB es rectangular de anchura y espesor uniformes de un material compuesto unidireccional laminado y que contiene un inserto no



adhesivo en su plano medio, introducido durante el proceso de fabricación de la probeta, que sirve como iniciador de la deslaminación.

La probeta se fija al utillaje a través de unas garras mecánicas, para lo que previamente es necesario mecanizar la probeta, lo que consiste en realizar una entalla, mostrada en la figura 2, en el extremo donde está situado el inserto iniciador para poder alojar los agarres.

Para ayudar a visualizar el crecimiento de la grieta se cubre una de las caras de la probeta con pintura blanca para, a continuación, marcar la posición del extremo del inserto utilizando un portaminas y a partir de ahí, ayudándose con una regla, graduar la probeta.



Fig. 2. Entalla y graduación de la probeta

2.3. Procedimiento de ensayo

El procedimiento de ensayo consiste en controlar las cargas aplicadas, máxima y mínima, determinadas a partir de la carga crítica obtenida de la caracterización estática del material. La elección de cada uno de los niveles de carga aplicados se hace en función de los resultados de la caracterización estática previa del material. Las lecturas de longitud de grieta se realizan, mediante un microscopio móvil 100x, situado en la cara de la probeta previamente graduada. Se debe anotar regularmente la longitud de grieta, el número de ciclos, las cargas máxima y mínima y el desplazamiento del cabezal del equipo. Al mismo tiempo, con los resultados que se van obteniendo, se va determinando la velocidad de crecimiento de grieta (curvas G - da/dN) para diferentes fracciones de $G_{crítica}$ y para los rangos de carga seleccionados. La velocidad de propagación (da/dN) se obtiene a partir de los datos longitud de grieta y número de ciclos, anotados anteriormente.

Para calcular la tasa de relajación de energía se parte de las expresiones (1) y (2) con las que se determinan G_I y G_{II} respectivamente, obtenidas utilizando la Teoría de Vigas Modificada y a partir de las cuales se determinará la tasa de relajación de energía total, que es la suma de las dos anteriores (3)

$$G_I = \frac{12P^2(a + X_I h)^2 (3c - L)^2}{16B^2 E_f h^3 L^2}$$
(1)

$$G_{II} = \frac{9P^2(a + X_{II}h)^2(c + L)^2}{16BE_f h^3 L^2}$$
(2)

$$G_c = G_I + G_{II} \tag{3}$$



3. RESULTADOS EXPERIMENTALES

A continuación se exponen los resultados medios obtenidos por cada nivel de carga ensayada, para un grado de mixticidad, G_{II}/G_c , de 0,4. Estos resultados están divididos en dos partes; por un lado los obtenidos de la iniciación de la deslaminación y por otro los relacionados con el crecimiento de la misma.

3.1. Iniciación de la deslaminación

En la figura 3 se representan las curvas de iniciación de la deslaminación, es decir el número de ciclos necesarios para el inicio de grieta según la cantidad de carga aplicada y la tasa de relajación de energía máxima para ese número de ciclos, respectivamente.



Fig. 3. Número de ciclos de la iniciación en función de la carga aplicada [a] y G máxima en la iniciación [b]

En la figura 4 se han representado las curvas de iniciación a fatiga para una probabilidad de fallo del 50% y del 95%, obtenidas empleando un modelo estadístico de evaluación de resultados experimentales a fatiga basado en una distribución de Weibull [6, 7]. En esta figura se presenta la energía de fractura total bajo modo mixto de solicitación y las energías bajo modos I y II derivadas de este modo mixto frente al número de ciclos necesarios para la iniciación de una grieta por fatiga.



Fig. 4. Curvas de iniciación a fatiga para una probabilidad de fallo del 50% [a] y del



Se puede observar que el límite de fatiga obtenido para una duración estimada de 10^7 ciclos es del orden de $70J/m^2$, para una probabilidad de fallo del 50% y de $79J/m^2$, para una probabilidad de fallo del 95%, que se corresponde con un 28% de la tasa de relajación de energía total obtenida bajo solicitación estática y del 32% respectivamente.

3.2 Crecimiento de grieta

En la figura 5 se representan las curvas longitud de grieta (*a*) frente al número de ciclos (N^{o} ciclos), que es uno de los métodos para analizar la velocidad de propagación de la deslaminación a fatiga, y velocidad de crecimiento de grieta (da/dN) frente a la longitud de grieta (*a*), es decir la tasa de crecimiento de grieta en función del avance de la misma, respectivamente



Fig. 5. Número de ciclos necesarios en función del avance de grieta [a] y tasa de crecimiento de grieta en función del avance de la deslaminación [b]

Se observa en las distintas curvas como los primeros 5 mm de crecimiento de grieta requieren aproximadamente el mismo número de ciclos de fatiga que para los siguientes 20 mm y, por tanto, la velocidad de crecimiento disminuye inicialmente para después ir aumentando de una forma lenta y progresiva.



Fig. 6. Tasa de crecimiento de grieta en función de G_{Cmax} para diferentes niveles de carga



En la figura 6 se representa la velocidad de crecimiento en función del nivel de solicitación máximo, G_{Cmax} , y en ella se aprecia como a pesar de ser la velocidad de crecimiento casi constante, la tasa de relajación de energía aumenta de manera notable.

4. CONCLUSIONES

En este trabajo se han presentado los resultados más significativos de los ensayos para la determinación de la tenacidad a fractura interlaminar en modo mixto I/II bajo diferentes cargas.

Se concluye que la cantidad de carga aplicada es influyente tanto para la iniciación como para el crecimiento de la deslaminación y que, a cargas inferiores al 50% de la carga máxima de rotura, el crecimiento de grieta es muy lento, casi nulo.

Teniendo en cuenta los estudios probabilísticos presentados para la iniciación de la deslaminación, se observa que con una tasa de liberación de energía ligeramente menor la probabilidad de fallo disminuye notablemente.

En cuanto al crecimiento de grieta, se comprueba que a mayor carga aplicada mayor velocidad de crecimiento y mayor tasa de liberación de energía, aunque por otro lado se debe tener en cuenta que la velocidad a partir de los 5 mm iniciales es casi constante para todos los niveles de carga aplicados.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado por el Ministerio de Ciencia e Innovación del Gobierno de España a través del proyecto de Investigación MAT2013-48108-C3-3R.

REFERENCIAS

- 1. CREWS, JH Jr, REEDER JR (1988). A mixed-mode bending apparatus for delamination testing. NASA TM-100662.
- 2. REEDER, JR, CREWS, JH Jr (1990). Mixed-mode bending method for delamination testing. AIAA J 28(7), pp. 1270–1276.
- 3. ASTM D6671-01, Standard Test Method for Mode I Interlaminar Fracture Toughness of Unidirectional Fiber Reinforced Polymer Matrix Composites. American Society for Testing and Materials, 2001.
- 4. ASTM D5528-01, Standard Test Method for Mixed Mode I-Mode II Interlaminar Fracture Toughness of Unidirectional Fiber Reinforced Polymer Matrix Composites. American Society for Testing and Materials, 2001.
- DAVIES, P (1992). Protocol for Interlaminar Fracture Testing no. 2 Mode II (ENF), Protocols for Interlaminar Fracture testing of Composites, European Structural Integrity Society
- 6. CASTILLO, E. FERNANDEZ CANTELI, A (2001). "A general regression model for lifetime evaluation and prediction, Int J of Fracture", 107, pp. 117-137.
- CASTILLO, E. FERNANDEZ CANTELI, A., PINTO, H., LOPEZ AENLLE, M (2008). A general regression model for statistical analysis of strain life fatigue data, Materials Letters, 62, pp. 3639-3642.



Ensayo ADCB para el estudio del fenómeno de deslaminación a fatiga de compuestos carbono epoxi bajo modo mixto I/II de fractura

S. Rubiera¹, A. Argüelles¹, I. Viña¹, J. Viña², L. Chacón³

¹Departamento de Construcción e Ingeniería de Fabricación, Universidad de Oviedo, Gijón (España).

²Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica, Universidad de Oviedo, Gijón (España).

³Univ. Central de Venezuela, Esc. de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de los Materiales,

Ciudad Universitaria, Los Chaguaramos, Caracas-Venezuela

RESUMEN

Los materiales compuestos de matriz polimérica reforzados con fibra de carbono son cada vez más utilizados en la industria, en aplicaciones estructurales y de todo tipo, debido a sus excelentes resistencia y rigidez específicas. El principal objetivo de este trabajo fue la evaluación experimental de la generación y propagación de grietas interlaminares a fatiga bajo modo mixto de solicitación a fractura. Para lo cual se han utilizado probetas tipo ADCB, (Asymmetric Double Cantilever Beam). Está demostrado que este tipo de ensayo, con la grieta fuera del plano central de la probeta, implica someter al frente de la grieta a un modo mixto I/II de fractura y que el grado de mixticidad dependerá de la posición del inserto respecto al plano central de la probeta.

Se determinó el número de ciclos de carga necesarios para la nucleación de grieta (determinación de curvas de fatiga G - N, número de ciclos necesarios para el comienzo de la deslaminación, para una tasa dada de relajación de energía). Por otra parte y utilizando las mismas probetas se estudió el crecimiento de la grieta anteriormente generada para diferentes fracciones de Gcr. (70%, 60%, 50%, etc.)

En cuanto a los resultados experimentales, se han obtenido límites de fatiga del orden del 50% de la energía crítica de fractura obtenida en los ensayos estáticos realizados para un coeficiente de asimetría de 0,1. En cuanto a la velocidad de crecimiento de grieta se aprecia una ralentización a medida que aumenta su longitud.

PALABRAS CLAVE: Composite, deslaminación, fractura, modo mixto.

1. INTRODUCCIÓN

La deslaminación, o propagación de grietas interlaminares, es uno de los modos de fallo más críticos en elementos estructurales sometidos a cargas dinámicas, es un proceso complejo en el cual suelen estar presentes más de un solo modo de fractura, dando lugar a modos mixtos de fallo.

El estudio de la deslaminación en modo mixto, principalmente I/II, ha sido y sigue



siendo ampliamente estudiado por diversos autores. Se han desarrollado diversos tipos de ensayo, siendo el más utilizado el MMB (Mixed Mode Bending) regido por normas internacionales. Sin embargo, el ensayo ADCB (Asymmetric Double Cantilever Beam), en el que el plano de la grieta está fuera del plano central de la probeta, presenta una configuración de ensayo más sencilla a la vez que permite producir un estado de carga en modo mixto. Algunos de los primeros estudios con la configuración ADCB fueron realizados por Mangalgiri et al [1] que llevaron a cabo ensayos estáticos y a fatiga en uniones adhesivas, variando el grado de mixticidad mediante distintos espesores de los adherendos de la probeta.

Debido a que el ensayo ADCB aún no está normalizado, distintos autores han desarrollado diversas expresiones analíticas y modelos generados por medio de elementos finitos para calcular las tasas de relajación de energía, sin existir aún acuerdo sobre cuál es la expresión más idónea. Entre ellos Mollón et al [2] desarrollan una adaptación de la teoría de vigas modificada para el ensayo ADCB mediante calibración de la flexibilidad, validando esta expresión mediante un análisis con elementos finitos. Por otra parte, Bao et al [3] proponen una formulación que permite calcular la tasa de relajación de energía y dividirla en sus componentes de modo I y II, teniendo en cuenta la ortotropía del material.

Varios han sido los autores que han estudiado el fenómeno de deslaminación a fatiga en materiales compuestos en modos puros [4-6] y mixtos [7-10] de fractura. Además el estudio del crecimiento de la deslaminación a fatiga se ve dificultado debido a la aparición de puentes de fibra como indican Shahverdi et al [11] y Johnson et al [12], puesto que ralentizan el crecimiento de la grieta y pueden dar valores de la tasa de relajación de energía artificialmente elevados.

A pesar de que la mayoría de los autores limitan sus estudios de fatiga en modo mixto I/II al ensayo MMB, el ensayo ADCB es una alternativa a tener en cuenta. Dado el interés que suscita la posibilidad de sustituir el ensayo MMB por este ensayo más sencillo, en este trabajo se intenta ahondar en este campo, analizando el fallo por deslaminación en un material compuesto carbono-epoxi sometido a solicitación dinámica en modo mixto I/II, mediante la utilización de probetas ADCB.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1 Materiales y probetas

Para el desarrollo del programa experimental se ha empleado un compuesto fabricado a partir de un preimpregnado de resina epoxi y refuerzo unidireccional de carbono MTM45-1/IM7 (12K) – 134 gr/m² con un 32% de resina en peso.

Se ha caracterizado el comportamiento mecánico de este material, determinando sus constantes elásticas y resistencias últimas en la dirección longitudinal (dirección de las fibras) y transversal, y a cortadura. Estos datos quedan recogidos en la Tabla 1.

Módulos elásticos		Tensiones	de rotura a	Módulo a	Tensión de
		tracción		cortante	cortadura
E ₁₁ (GPa)	E ₂₂ (GPa)	σ_{11} (MPa)	σ_{22} (MPa)	G_{12} (GPa)	$\tau_{máx}$ (MPa)
173,83	12,59	2199,41	36,23	2,16	93,06

Tabla 1. Propiedades mecánicas del material utilizado.

Para su caracterización frente a deslaminación en modo mixto I/II, se ha utilizado la geometría de probeta representada en la Figura 1, fabricada mediante el apilamiento de 60 láminas unidireccionales de preimpregnado. Se genera una deslaminación inicial de 50 mm con un inserto no adhesivo, introducido asimétricamente siguiendo la secuencia de apilamiento $[0^{\circ}_{15}/\text{ inserto } / 0^{\circ}_{45}]$, que provoca un grado de mixticidad: $G_{II}/G = 0,24$.



Fig. 1. Geometría de la probeta ADCB.

2.2 Metodología de ensayo

Todos los ensayos han sido realizados en una máquina de ensayos servohidraúlica MTS, con una célula de carga de 5 kN.

Los ensayos se han realizado en control de desplazamiento, con el mismo dispositivo de ensayo utilizado para el ensayo en modo I DCB, con la única diferencia de la asimetría en el plano de grieta de la probeta (probeta ADCB).

En primer lugar se realizaron ensayos estáticos para obtener el desplazamiento y la tasa de relajación de energía críticos del material. Para el cálculo de las tasas de relajación de energía se utilizaron tanto las fórmulas desarrolladas por Bao et al [3] como las desarrolladas por Mollón et al [2].

A partir de estos datos se realizaron ensayos dinámicos aplicando distintos porcentajes de la tasa de relajación de energía crítica con un coeficiente de asimetría R=0,1. Los porcentajes estudiados fueron 50, 55, 60, 65 y 70%. Mediante estos ensayos se pueden determinar el número de ciclos necesarios para la iniciación de la grieta para una tasa de relajación de energía dada, así como el límite de fatiga y el avance en el crecimiento de la grieta para diferentes fracciones de la tasa de relajación de energía crítica.

3. RESULTADOS EXPERIMENTALES

A continuación se muestran los resultados experimentales obtenidos, en general se presentan valores medios obtenidos a partir de cinco muestras por ensayo.

En la figura 2.a) se representan, para este material, el número de ciclos en función de las



longitudes de avance de la grieta para algunos de los ratios de la tasa de relajación de energía crítica (G_{cr}) estudiados. Se observa que a menor porcentaje de la tasa de relajación de energía aplicada se requiere de un mayor número de ciclos para el crecimiento de la deslaminación.

En la figura 2.b) se representan el número de ciclos necesarios para la iniciación de la grieta en función de la tasa de relajación de energía total aplicada.



Fig. 2.a) Curvas número de ciclos frente a longitud de grieta para distintos ratios de G_{cr}. b) Número de ciclos necesarios para la iniciación según %G_{cr} aplicado.

Las tasas de relajación de energía máximas de los ensayos de fatiga, obtenidas mediante las formulaciones de Bao y Mollón, se comparan en la figura 3.a) para el caso del 50% de G_{cr} observándose que los resultados alcanzados mediante ambas formulaciones son muy similares.



Fig. 3.a) Tasas de relajación de energía obtenidas mediante los métodos de Bao y Mollón frente a longitud de avance de la grieta. b) Tasa de relajación de energía total y componentes de modos I y II obtenidas mediante el método de Bao.


En la figura 3.b) se muestran las tasas de relajación de energía máximas de los ensayos de fatiga obtenidas mediante el método de Bao con sus componentes de modo I y II y total.

En las figuras 4.a) y b) se representan las velocidades de avance de la deslaminación frente a la longitud de la grieta y al ratio de la tasa de liberación de energía aplicado respectivamente.



Fig. 4.a) Velocidad de avance de la deslaminación frente a la longitud de la grieta.
b) Velocidad de avance de la deslaminación frente al ratio de la tasa de liberación de energía aplicada respecto a la crítica.

De las curvas representadas en la figura 4.a) se deduce una reducción en la velocidad de crecimiento de la grieta según va avanzando el frente de la deslaminación, posiblemente debido a la aparición de puentes de fibra. En la figura 4.b), se observa un aumento en la velocidad de crecimiento de la grieta al aumentar la energía de fractura aplicada.

4. CONCLUSIONES

En este trabajo se ha analizado experimentalmente el proceso de deslaminación en modo mixto I/II bajo solicitación dinámica mediante el ensayo ADCB para un material compuesto unidireccional carbono epoxi sometido a distintas fracciones de su energía de fractura crítica obtenida mediante ensayos estáticos. Los resultados obtenidos mediante las formulaciones de Bao y Mollón son muy similares y se adecúan al ensayo ADCB, permitiendo extraer las siguientes conclusiones:

Para los distintos porcentajes de la energía de fractura crítica estudiados, la iniciación y avance de la deslaminación comienzan a un menor número de ciclos cuanto mayor es el porcentaje de Gcr aplicado, los límites de fatiga obtenidos son del orden del 50% de Gcr.

Para modo mixto I/II a medida que aumenta la longitud de la deslaminación, aumenta la energía que hay que aportar para que siga creciendo la deslaminación y disminuye la velocidad de crecimiento de grieta, debido al incremento en la cantidad de puentes de fibra.



AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado por el ministerio de ciencia e innovación, gobierno de España, dentro del proyecto de investigación MAT2013-48107-C3-3-R.

REFERENCIAS

- 1. MANGALGIRI, P. D.; JOHNSON, W. S. Y EVERETT, R. A. (1986) Effect of adherend thickness and mixed mode loading on debond growth in adhesively bonded composite joints. *NASA Technical Memorandum 88992*.
- MOLLÓN, V.; BONHOMME, J.; VIÑA, J. Y ARGÜELLES, A. (2010) Mixed mode fracture toughness: An empirical formulation for Gi/Gii determination in asymmetric DCB specimens. *Engineering structures*, 32, pp. 3699-3703.
- 3. BAO, G.; HO, S.; SUO, Z. Y FAN, B. (1992) The role of material orthotropy in fracture specimens for composites. *International Journal of Solid Structures, 29, 9, pp. 1105-1116.*
- 4. MARTIN, R. H. Y MURRI, G. B. (1988) Characterization of mode I and mode II delamination growth and threshold in graphite/epoxi composites. *NASA Technical Memorandum 100577*.
- ARGÜELLES, A.; VIÑA, J.; CANTELI, A. F.; CASTRILLO, M. A. Y BONHOMME, J. (2008) Interlaminar crack initiation and growth rate in a carbonfibre epoxy composite under mode-I fatigue loading. *Composites Science and Technology, 68, pp. 2325–2331.*
- AL-KHUDAIRI, O.; HADAVINIA, H.; WAGGOTT, A.; LEWIS, E. Y LITTLE, C. (2015) Characterising mode I/mode II fatigue delamination growth in unidirectional fibre reinforced polymer laminates. *Materials & Design, 66, pp. 93-102.*
- 7. ASP, L. E.; SJÖGREN, A. Y GREENHALGH, E. S. (2011) Delamination growth and thresholds in a carbon/epoxy composite under fatigue loading. *Journal of Composites Technology & Research, 23, 2, pp. 55–68.*
- 8. NAGHIPOUR, P.; BARTSGH, M. Y VOGGENREITER, H. (2011) Simulation and experimental validation of mixed mode delamination in multidirectional CF/PEEK laminates under fatigue loading. *International Journal of Solids and Structures, 48, pp. 1070–1081.*
- 9. TUMINO, D. Y ZUCARRELLO, B. (2011) Fatigue delaminaton experiments on GFRP and CFRP specimens under single and mixed fracture modes. *Engineering Procedia*, 10, pp. 1791–1796.
- 10. ZHANG, J.; PENG, L.; ZHAO, L. Y FEI, B. (2012) Fatigue delamination growth rates and thresholds of composite laminates under mixed mode loading. *International Journal of Fatigue, 40, pp. 7–15.*
- 11. SHAHVERDI, M.; VASSILOPOULOS, A. P. Y KELLER, T. (2013) Modelling effects of asymmetry and fiber bridging on mode I fracture behavior of bonded pultruded composites joints. *Engineering Fracture Mechanics, 99, pp. 335-348*.
- 12. JOHNSON, W. S. Y MANGALGIRI, P. D. (1986) Investigation of fiber bridging in double cantilever beam specimens. *NASA Technical Memorandum* 87716.



Impactos de hielo sobre laminados de carbono / epoxi a alta velocidad

<u>Jesús Pernas-Sánchez¹</u>, José Alfonso Artero-Guerrero¹, David Varas¹ and Jorge López-Puente¹

 Departamento de Mecánica de Medios Continuos y Teoría de Estructuras de la Universidad Carlos III de Madrid. Avda. de la Universidad 30, 28911 Leganés, Madrid, España

jpernas@ing.uc3m.es

RESUMEN

En este trabajo se presenta el análisis del comportamiento de placas de material compuesto sometidas al impacto de hielo a alta velocidad. Para ello se presenta el equipo experimental con el que se ha llevado a cabo la campaña de ensayos y los principales resultados obtenidos. Así mismo se realiza un estudio de la influencia en el daño de los laminados de: el espesor del proyectil, la velocidad de impacto y el espesor del laminado.

PALABRAS CLAVE: Impacto, carbono/epoxi, hielo, deslaminación

1. INTRODUCCIÓN

La industria aeronáutica, así como recientemente la del transporte por carretera, representan campos de la ingeniería en los cuales el desarrollo de estructuras cada vez más ligeras resulta una tarea determinante. El alto precio de la energía que los propulsa hace que cualquier reducción de peso en su estructura provoque un abaratamiento en los costes de explotación de dicho medio de transporte. Fruto de esta necesidad, el uso de materiales compuestos se ha incrementado notablemente en estas estructuras. De entre los materiales compuestos, los más usados en la industria aeronáutica son los fabricados con fibras de carbono y matriz epoxi, los cuales poseen unas excelentes propiedades mecánicas específicas. Pese a las excelentes propiedades que presentan estos materiales en el plano, tienen una baja resistencia al impacto cuando este ocurre en dirección perpendicular al plano del mismo. Este tipo de cargas puede provocar deslaminaciones las cuales podrían crecer bajo cargas de compresión o cortadura en el plano. Éste es uno de los mecanismos de fallo más peligrosos ya que provoca una elevada disminución de la rigidez y de la resistencia de la estructura y en muchas ocasiones no puede ser detectada visualmente.

Diversos estudios han afrontado el estudio del daño producido por impacto tanto a baja como a alta velocidad desde el punto de vista experimental y numérico. Pero la mayoría de ellos se han centrado en impactadores rígidos, apenas algunos han afrontado el estudio del impacto de hielo sobre laminados de fibras de carbono [1,2,3,4]. En este



trabajo se presenta el análisis del comportamiento de material compuesto sometido al impacto de hielo de alta velocidad.

2. MATERIAL Y MÉTODO EXPERIMENTAL

2.1 Proyectiles de hielo y laminados de fibra de carbono

El proceso de fabricación de los proyectiles de hielo se ha realizado en dos fases: la fabricación de un bloque matriz de hielo y la obtención de la forma esférica requerida. La fabricación en un sólo paso no ha sido factible debido a que no es posible obtener esferas sin fisuras mediante su congelación en un molde. Para obtener la forma final del proyectil se han empleado moldes de aluminio que funden el bloque matriz en esferas del diámetro deseado. Mediante el uso de esta técnica se han obtenido proyectiles de 40 y 50 mm de diámetro, con masas medias de 29 y 56 g respectivamente. Una vez se ha terminado la fabricación, las esferas son mantenidas a -10°C hasta el momento del ensayo para asegurar una homogeneidad en la temperatura de los proyectiles.

Los especímenes en estudio son laminados de fibras de carbono AS4 en matriz epoxi 8552 (Hexcel composites). La fabricación de los laminados, a partir de láminas preimpregnadas ha sido llevada a cabo por el Instituto Nacional de Técnicas Aeroespaciales (INTA) mediante autoclave. Se han seleccionado dos espesores (4 y 6 mm) con diferentes secuencias de apilado (habituales en la industria aeronáutica) ((45/- $45/90/0/90/-45/45/90/0/90/-45/45/90/0/90/-45/45/90/0/90/-45/45)_s$) con el fin de estudiar su influencia en las deslaminaciones producidas por el impacto de hielo. El tamaño de los especímenes es de 300x300: mm², distancia habitual entre las costillas del fuselaje de una aeronave civil, ya que esta zona es una de las más susceptibles de recibir el impacto de hielo.

2.3 Dispositivos experimentales

Los ensayos experimentales se han llevado a cabo en el laboratorio de impactos de la Universidad Carlos III de Madrid. Para ello se ha empleado un lanzador neumático que utiliza aire comprimido para impulsar los proyectiles; alcanzándose velocidades superiores a los 200 m/s, para una masa de 57 g. La velocidad de impacto del proyectil se ha variado modificando la presión del sistema neumático de impulsión. A la salida del cañón están situados dos sensores láser a lo largo de la trayectoria del proyectil, que captan su paso y miden la velocidad del mismo. Además todos los ensayos han sido grabados empleando una cámara de alta velocidad (Photron Ultima APX-RS). Con las imágenes captadas es posible determinar si el proyectil de hielo llega intacto al impacto, corroborar la velocidad de impacto del hielo obtenida por los sensores láser y analizar el proceso de impacto.

Enfrentada con la boca del cañón se encuentra una estructura metálica que está unida solidariamente a la solera de hormigón. La estructura está realizada con diferentes perfiles de acero y su función es la de soporte de los laminados (empotrando éstos 10 mm de cada lado).

Además de una inspección visual de los laminados, el daño producido por los impactos



se ha medido mediante un sistema de inspección no destructiva por ultrasonidos. Por último, algunos de los laminados han sido sometidos a una inspección destructiva cortándolos empleando una sierra de hilo de diamante para evitar producir ningún daño.

3. RESULTADOS EXPERIMENTALES

En esta sección se analiza el comportamiento de laminados de fibras de carbono en matriz epoxi frente al impacto de hielo, estudiando la influencia de la velocidad de impacto, el diámetro del proyectil de hielo y el espesor del laminado.

La inspección visual de los laminados ensayados permite establecer que para cada espesor de laminado y diámetro de proyectil existe una energía cinética a partir de la cual se produce daño en la cara exterior (anterior o posterior) del laminado.



Fig. 2. Daños visibles en la cara posterior del laminado debido a impacto a 154 m/s (izquierda). Daños en la cara de impacto laminado debido a impacto a 200 m/s (derecha) de una esfera de 50 mm de diámetro.

Según se va incrementando la energía cinética del impacto el primer daño que se puede apreciar es el despegue de algunas fibras en la cara posterior al impacto del laminado. En la figura 2 (izquierda) se muestra el daño en la cara posterior de un laminado de 4 mm de espesor impactado por un proyectil de 50 mm de diámetro a 154 m/s, donde no hay fallo en la cara anterior (donde impacta el hielo) pero sí en la cara posterior (se pueden observar el despegue de algunas fibras de la última capa); este efecto posiblemente se ha debido producir a causa del fenómeno de spalling. Para observar daños en la cara del laminado donde se realiza el impacto, es necesario incrementar la energía cinética. En la figura 2 (derecha) se observa que en la zona adyacente a la zona de impacto y perpendicularmente a la orientación de las fibras se produce el despegue de las primeras laminas; posiblemente en este caso la rotura es debida a la violenta flexión producida por el impacto, la cual causa la rotura de la matriz dando lugar a una discontinuidad que favorece la deslaminación.



Fig. 3. B-Scan de una probeta de 4 mm de espesor impactada por un proyectil de 40 mm de diámetro a 193 m/s.



Para analizar el daño producido en el interior del laminado se han empleado diferentes técnicas, tanto destructivas como no destructivas (B-Scan y C-Scan). Un análisis usando la técnica de inspección no destructiva B-SCAN (figura 3), permite observar que la zona empotrada del laminado no presenta deslaminación; en cambio, en el resto del laminado se puede apreciar que la deslaminación aparece entre las láminas 5 y 6 comenzando a contar desde la cara posterior al impacto. Daños que también se pueden observar en análisis destructivos de las probetas. En ambos estudios, se observa cómo la deslaminación progresa entre las láminas pertenecientes a la mitad más alejada del impacto (entre las láminas 5 y 6 contando desde la cara posterior al impacto); no se han podido observar ningún otro tipo de fallo como la rotura de fibras o aplastamiento de matriz.



Fig. 4. C-Scan de laminados de 6 mm de espesor impactados a 150 m/s (izquierda) y a 232 m/s (derecha) por esferas de 40 mm de diámetro.

Una vez realizado el análisis cualitativo del daño, el área deslaminada (figura 4) producida por el impacto de hielo se ha cuantificado empleando la técnica de inspección no destructiva C-Scan; esta medida permite analizar el efecto de las diferentes variables estudiadas en la extensión del área dañada en el laminado. La figuras 5 muestran el área delaminada en función de la velocidad de impacto para un laminado de 4 mm de espesor y ambos diámetros de proyectil. En esta figura es posible observar que existe un estrecho rango de velocidades de impacto para cada espesor de laminado y diámetro de proyectil, en el cual la deslaminación pasa del 0 % al 80 % del área. Este incremento abrupto del área dañada para un pequeño aumento de la velocidad de impacto es posible observarlo para los dos laminados y ambos diámetros del proyectil.



Fig. 5. Area deslaminada frente a velocidad de impacto para los laminados de 4 mm de espesor (Izquierda: proyectil de 40 mm, Derecha: proyectil de 50 mm).

Dado que en los laminados ensayados no se observa ningún otro mecanismo de fallo, la energía cinética del proyectil que se transmite a los laminados se invierte en su gran



mayoría en deformación elástica y en producir la deslaminación. Esta energía invertida en producir el daño está directamente relacionada con el número de interfases que pueden deslaminarse; de esta forma parece razonable definir la energía máxima de deslaminación (E_{max}^d) que el laminado puede absorber. Ésta se puede expresar en función del número de interfases (p - 1), de la energía específica de deslaminación (G_i) y del área del laminado (L^2) de la forma:

$$E_{max}^{d} = G_{II}L^{2}(p-1)$$
 (1)

En esta definición se ha escogido la energía específica de deslaminación en modo II (G_{II}) dado que es mayor que la energía específica en modo I (G_I) y por lo tanto se define un valor máximo de energía. De esta manera se puede definir un ratio de energías adimensional $(\frac{E_c}{E_{max}^d})$ que incluye la influencia de la energía cinética y del espesor del laminado, este ratio contempla la capacidad que tiene el laminado de absorber la energía del proyectil en forma de deslaminación y por lo tanto parece razonable que la variable adimensional buscada lo incluya. Por otra parte dada la influencia del área frontal del proyectil en la deslaminación, podría ser aceptable definir una relación de aspecto areal entre el área frontal del proyectil y del laminado $(\frac{L^2}{\phi^2})$. De tal manera que la definición de la dependencia del área deslaminada adimensionalizada se expresaría como:

Area deslaminada =
$$f\left(\frac{E_c}{E_{max}^d}\frac{L^2}{\phi^2}\right)$$
 (2)

De esta forma es posible contemplar todas las variables en estudio en este trabajo en una sola variable adimensional. En la figura 6 se representa el área deslaminada frente a la variable adimensional anteriormente definida para cada espesor de laminado y diámetro del proyectil. El crecimiento de la deslaminación presenta un incremento abrupto llegado a un valor crítico en torno a 75 de la variable adimensional, independientemente del número de láminas que contenga el laminado o del diámetro del proyectil. Se puede concluir que para impactos de proyectiles esféricos de hielo contra laminados de cinta de fibra de carbono, valores superiores a 75 de esta variable adimensional ocasionarán una deslaminación superior al 50 % del área del laminado.





3. CONCLUSIONES

Los proyectiles de hielo presentan una baja capacidad de penetración, lo que produce que no exista un límite balístico en el rango estudiado. Toda la energía cinética del proyectil se invierte en deformar elásticamente y en algunos casos en dañar el laminado.

Los daños producidos en los laminados por el impacto de esferas de hielo se producen a partir de una determinada velocidad de impacto. La cual es función tanto del espesor del laminado como del diámetro de la esfera. Se ha observado que el daño producido es mayoritariamente deslaminación. Sólo en los casos de impacto de alta energía cinética se han podido apreciar daños considerables en el laminado.

Del análisis de los resultados experimentales obtenidos, se ha propuesto una variable adimensional capaz de recoger la influencia de los distintos parámetros del problema (espesor de laminado, energía cinética y diámetro del proyectil) en la aparición de la deslaminación en los laminados.

AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer a la financiación del Ministerio Español de Educación a través del proyecto DPI2013-41094-R

REFERENCIAS

- 1. CARNEY, K. Benson, D Dubois P. Lee R. (2006). A phenomenological high strain rate model with failure for ice. *International Journal of Solids and Structures.*, 43, pp. 7820--7839.
- PERNAS-SÁNCHEZ, J. AND PEDROCHE, D.A. AND VARAS, D. AND LÓPEZ-PUENTE, J. AND ZAERA, R. (2012) Numerical modeling of ice behavior under high velocity impacts. *International Journal of Solids and Structures.*, 49, pp1919--1927
- 3. RHYMER, JENNIFER AND KIM, HYONNY AND ROACH, DENNIS.(2012) The damage resistance of quasi-isotropic carbon/epoxy composite tape laminates impacted by high velocity ice. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 43, pp 1134—1144*
- 4. KIM, HYONNY AND KEDWARD, KEITH T (2000) Modeling Hail Ice Impacts and Predicting Impact Damage Initiation in Composite Structures. *AIAA Journal*, *38*, *pp1278--1288*



Estudio numérico experimental de la influencia de la velocidad de carga en el comportamiento a fractura en modo I de laminados de fibra de carbono

H. Zabala¹, L. Aretxabaleta¹, G. Castillo²

- 1. Dpto. de Mecánica y Producción Industrial. Mondragon Unibertsitatea. España.
- 2. Dpto. de Ingeniería Civil, de Materiales y Fabricación, Univ. de Málaga. España.

gcastillo@uma.es

RESUMEN

La ligereza es uno de los criterios de diseño más importantes a considerar en la concepción de un componente para el sector transporte, en el que el peso de los vehículos influye directamente en su consumo y emisiones. El empleo de composites en automoción puede ser una solución, pero está sujeto en gran medida a su comportamiento frente a impacto siendo necesario conocer la influencia de la velocidad de deformación sobre sus propiedades mecánicas.

La delaminación es uno de los modos de fallo más críticos ya que es el primer fallo que supone una pérdida de capacidad portante de la estructura, no es detectable visualmente y su evolución condiciona el posterior fallo catastrófico del material. Es común asumir que la delaminación de un composite crece en una combinación de los modos I y II, dominada por el modo I. En este trabajo se han llevado a cabo ensayos DCB en laminados de tejido equilibrado de fibra de carbono y resina epoxi, fabricados por infusión, analizado la influencia de la velocidad de carga sobre G_{IC} en un rango de velocidades entre $8,3 \times 10^{-5}$ y 0,190 m/s. Los resultados muestran que G_{IC} decrece un 18% al aumentar la velocidad de carga del ensayo.

Se ha llevado a cabo un modelo numérico por elementos finitos analizando, entre otros, la influencia de parámetros tales como el tamaño de elemento y propiedades de la ley cohesiva a partir de las energías de fractura obtenidas para cada velocidad. Se han comparado las curvas fuerza y apertura de grieta en función del desplazamiento impuesto. Los resultados muestran una buena correlación, habiéndose obtenido un modelo capaz de predecir las tendencias experimentales observadas a diferentes velocidades de carga.

PALABRAS CLAVE: Delaminación, DCB, Velocidad de carga, Elementos finitos.

1. INTRODUCCIÓN

El sector de la automoción demanda una reducción de peso cada vez mayor habida cuenta de que el peso influye directamente en el consumo y en las emisiones de los vehículos (hasta un 75% del consumo y las emisiones de un automóvil está relacionado con su peso estructural [1]). La irrupción de los coches eléctricos ha dado un impulso aún mayor a esta necesidad de aligerar la estructura para mejorar la autonomía de este



tipo de vehículos. Los materiales compuestos gracias a sus elevadas propiedades específicas pueden ayudar a resolver este problema. Ahora bien, la necesidad de garantizar la durabilidad de los componentes hace necesario tener un profundo conocimiento de los mecanismos de fallo de estos materiales y ser capaz de simularlos. Uno de los mecanismos de fallo más críticos es la delaminación.

El comportamiento interlaminar de un composite viene caracterizado por su tenacidad a fractura interlaminar en los tres modos que contempla la mecánica de la fractura elástica lineal (LEFM). Ahora bien, según Jensen & Sheinman [2] la contribución del modo III en los fenómenos de delaminación es imperceptible. Por tanto es común asumir que la delaminación de un composite laminado crece en una combinación de los modos I y II, dominada por el modo I. El ensayo más utilizado para obtener el valor de G_{IC} es el ensayo DCB (ASTM D 5528) [3].

Entre las técnicas numéricas de simulación que más ampliamente se han implementado en los códigos de cálculo comerciales destacan el método VCCT (Virtual Crack Closure Technique) y el CZM (Cohesive Zone Model) [4]. En ambos métodos, se parte de la energía de fractura. En este trabajo se han empleado modelos de zona cohesiva (CZM) basados en la mecánica del daño continuo ya que permiten predecir el inicio de la delaminación.

2. RESULTADOS EXPERIMENTALES

2.1. Materiales y proceso de fabricación

El material empleado ha sido un tejido equilibrado de fibra de carbono Hexcel ref.43199 y una resina epoxi SiComin (SR 8100/SD 8822). El proceso de fabricación utilizado ha sido la infusión de resina. La tabla 1 resume las características mecánicas intra e inter laminares del material objeto de estudio, en condiciones cuasiestáticas.

Módul	o (GPa)	Resistenc	ILSS (MPa)	
Tracción	Cizalladura	Tracción	Cizalladura	Cizalladura
$57,3 \pm 0,8$	$3,08 \pm 0,16$	781 ± 43	$80,3 \pm 2,8$	$50,13 \pm 1,48$

Tabla 1. Propiedades mecánicas del material compuesto.

2.2. Ensayos DCB

La caracterización del comportamiento interlaminar en modo I se ha realizado mediante el ensayo DCB según la norma ASTM D5528 [3]. La delaminación inicial de la probeta se crea colocando una lámina de Teflón (© DUPONT) de 12,5 µm en el plano de simetría del laminado antes de realizar la infusión de resina. La delaminación es forzada a propagarse en modo I puro al separar las dos partes delaminadas entre sí mediante fuerzas perpendiculares al plano de delaminación (Figura 1.b). Las dimensiones de las probetas son: longitud total 220 mm, 55 mm de longitud de la pre-grieta y 22 mm de anchura. El espesor, *e*, y la longitud inicial de la pre-grieta, *a*₀, han sido elegidos de forma que se cumplan las condiciones impuestas por la norma. Los ensayos se han realizado en una máquina de ensayos MTS 810 con diferentes velocidades de desplazamiento (8,3x10⁻⁵ – 0,190 m/s). La medición de la fuerza aplicada sobre la probeta se ha llevado a cabo mediante una célula de carga intermedia de 100 lb (Interface 100 lb WMC) (Figura 1b). Tanto el desplazamiento impuesto δ como la longitud de



grieta *a* se han medido a partir de las imágenes obtenidas mediante una cámara de alta velocidad (Photron FastCam SA3) (Figura 1.a) como proponen Blackman et al. [5].



Fig.1. Ensayo DCB a) Disposición del ensayo, b) Detalle de amarre de la probeta.

A partir de estos valores se ha obtenido la G_{IC} empleando la teoría modificada de vigas (MBT), incluyendo la corrección Δ para tener en cuenta el giro en la punta del frente de grieta. En la Figura 2 se pueden ver a) las curvas F- δ y a- δ para las velocidades extremas estudiadas, b) Curvas R para tres velocidades de carga.



Fig.2. a) curvas F- δ y a- δ , b) Curvas R.

Las curvas $F - \delta$ presentan un crecimiento de grieta inestable. Al aumentar la velocidad de carga, G_{IC} decrece linealmente, llegando a una reducción del 18% entre la condición de carga cuasi-estática y 0,190 m/s. Esta reducción de G_{IC} justifica la obtención de longitudes de grieta mayores para un δ a una velocidad de carga mayor.



3. CORRELACIÓN NUMÉRICO-EXPERIMENTAL MEDIANTE E.F.

Los modelos de las probetas de modo *I* se han construido a partir de dos vigas idénticas (superior e inferior), dibujadas como sólidos y posicionadas una sobre la otra, tal y como se puede ver en la Figura 3.



Fig.3. Modelo geométrico empleado en las simulaciones.

Cada viga está dividida en 3 partes: (i) zona libre, (ii) zona cohesiva, (iii) zona fija. La zona libre tiene una longitud igual a la delaminación inicial. Las zonas cohesivas de ambas vigas interactúan entre sí mediante un contacto cohesivo capaz de simular el avance de la delaminación. Las zonas fijas de ambas probetas están unidas entre sí, mediante una unión rígida. El modelo geométrico de la probeta se ha discretizado empleando elementos *Continuum Shell* de 8 nodos (SC8R) [6]. Las condiciones de contorno se han aplicado sobre los vértices exteriores de ambas vigas en sus zonas libres (Figura 3). Ambos vértices permiten el giro en X, mientras que los demás grados de libertad han sido restringidos a excepción del desplazamiento en Z del vértice superior, sobre el que se impone un desplazamiento de 25 mm.



Fig.4. Ley de comportamiento cohesivo bi-lineal.

La zona cohesiva se ha modelizado utilizando superficies cohesivas [6] con una ley constitutiva bilineal (Figura 4). Las propiedades del material cohesivo (Figura 4) son: la energía de fractura G, la rigidez K_{coh} y la resistencia del elemento cohesivo. En cada modelo se ha introducido la G_{IC} correspondiente a cada velocidad de ensayo. La rigidez K_{coh} se ha obtenido aplicando la expresión propuesta por Turon [7] (1):



$$K_{coh} = \alpha \frac{E_3}{t} \tag{1}$$

Donde E_3 representa el módulo de elasticidad del laminado en la dirección perpendicular al plano, t el espesor del laminado y α un coeficiente que el mismo autor propone α =50. La rigidez interlaminar calculada es de $6x10^{13}$ N/m³. Para la determinación de la resistencia cohesiva diversos autores utilizan valores sin llegar a relacionarlas con una propiedad del material [7, 8]. En este trabajo se han utilizado dos valores de resistencia: la resistencia de la matriz y la ILSS del composite. Los resultados muestran que el uso de uno u otro prácticamente no afecta a las curvas $F - \delta$. Sin embargo (Figura 5), la evolución de la grieta si se ve afectada por la resistencia cohesiva introducida. Al emplear la resistencia de la matriz se predice con exactitud el inicio de la propagación de la grieta, pero la longitud de grieta se sobreestima durante el ensayo (<8%).



Fig. 5. Curvas $\alpha - \delta$ obtenidos por E.F para diferentes resistencias del material cohesivo (velocidad cuasi-estática).



Fig. 6. Curvas $F-\delta$ y $a-\delta$ para dos velocidades de ensayo.



Al emplear el valor de ILSS, la iniciación de la delaminación sucede para un valor de apertura inferior al experimental y este desfase hace que durante toda la simulación la longitud de grieta se sobreestime en un 5%. En este estudio se ha tomado como valor de la resistencia del material cohesivo el de ILSS, dando mayor importancia a tener una mejor correlación de la evolución de la grieta, que a reproducir adecuadamente el inicio de la propagación que pueden estar condicionados por el film antiadherente.

Los resultados (Figura 6) presentan una buena correlación con los resultados experimentales (error<10%) correspondientes a dichas velocidades de carga tanto en las curvas F- δ , como en la predicción del inicio y la evolución de la delaminación.

4. CONCLUSIONES.

Las curvas experimentales F- δ presentan una ligera reducción en los valores de fuerza al aumentar la velocidad de carga del ensayo. A partir de las curvas a- δ , se ha observado cómo aumentar la velocidad de carga del ensayo supone mayores longitudes de grieta para un mismo valor de apertura impuesto a la probeta. La G_{IC} del material analizado decrece un 18% al aumentar la velocidad de carga del ensayo para las velocidades de carga analizadas.

El modelo numérico definido con las propiedades mecánicas caracterizadas, presenta una buena correlación con los resultados experimentales. El modelo, al definirlo con las tenacidades caracterizadas a diferentes velocidades de carga, es capaz de predecir las tendencias experimentales observadas en la evolución de la fuerza y la longitud de grieta con la velocidad de carga del ensayo.

REFERENCIAS

- 1. FRIEDRICH, K., ALMAJID, A.A. (2013). Manufacturing aspects of advanced polymer composites for automotive applications. *Applied Composite Materials*, 20(2), pp.107–128.
- JENSEN, H.M., SHEINMAN, I. (2001). Straight-sided, buckling-driven delamination of thin films at high stress levels. *International Journal of Fracture*, 110(1995), pp.371–385.
- 3. ASTM 5528-01. Standard Test Method for Mode I Interlaminar Fracture Toughness of Unidirectional Fibel-Reinforced Polymer Matrix Composites. *ASTM International.*
- 4. MOLLON V., BONHOMME J., ELMARAKBI, ARGÜELLES A., VIÑA J. (2012). Finite element modelling of mode I delamination specimens by means of implicit and explicit solvers. *Polymer Testing 31*
- 5. BLACKMAN, B.R.K et al. (1995). The failure of fibre composites and adhesively bonded fibre composites under high rates of test. *Journal of Materials Science*, 30 (23), pp 5885-5900.
- Simulia (2012). Abaqus Analysis User's Manual, Version 12-1. Providence (USA). Dassault Systemes Simulia.
- TURON A., DÁVILA C.G., CAMANHO P.P, COSTA J. (2007). An engineering solution for mesh size effects in the delamination using cohesive zone models. *Engineering Fracture Mechanics* 74 pp. 1665-1682.
- 8. CAMANHO P.P, DÁVILA C.G, DE MOURA M.F. (2003). Numerical Simulation of Mixed.mode Progressive Delamination in Composite Materials. *Journal of Composite Materials, Vol 37, No.16 (2003)*



Efecto de sensibilidad inversa a entalla en un nonwoven de polipropileno

<u>A. Ridruejo</u>¹, **R. Jubera¹**, **C. González**^{1,2}, **J. LLorca**^{1,2} 1. Departamento de Ciencia de Materiales, Universidad Politécnica de Madrid,

España.

2. Instituto IMDEA Materiales, Getafe, España <u>alvaro.ridruejo@upm.es</u>

RESUMEN

sistemático caracterización del Este trabajo presenta un estudio de comportamiento en fractura de un nonwoven (no tejido) comercial de polipropileno utilizado como geotextil. En probetas de 100 mm de anchura se introdujeron entallas laterales dobles (DENT), de tal modo que el ligamento central tuviera una longitud de entre 3 y 96 mm. Los resultados muestran un efecto de sensibilidad inversa a entalla, según el cual la resistencia de las probetas entalladas es superior a las no entalladas.

PALABRAS CLAVE: nonwovens, sensibilidad a entalla, mecanismos de fractura

1. INTRODUCCIÓN

La presencia de defectos en general, y de fisuras en particular, es un hecho inevitable que ha dado lugar al concepto de integridad estructural y al desarrollo de la mecánica de fractura como disciplina científica. Si consideramos un sólido elástico homogéneo e isótropo donde existe una fisura, el campo de tensiones en torno a la punta de grieta presenta una dependencia del tipo r^{-1/2}, donde r es precisamente el radio de la punta de grieta. Esta concentración de tensiones conlleva la fractura del sólido a tensiones claramente inferiores a la resistencia nominal del material. En particular, considerando sólidos frágiles, la mecánica de fractura elástica lineal predice una tensión de rotura

$$\sigma_R = \frac{\kappa_C}{Y\sqrt{a'}} \tag{1}$$

donde Kc es la tenacidad de fractura del material, a la longitud de grieta e Y un factor adimensional dependiente de la geometría del sólido (y de la longitud de grieta) [1].

Pasando al extremo opuesto del espectro de fragilidad, existen materiales extremadamente dúctiles en los que el fallo del material se produce por agotamiento plástico del ligamento [2]. Si consideramos un panel de anchura W con una fisura de longitud *a* cuyo límite elástico sea σ_Y y lo sometemos a tensión uniaxial, la tensión de fallo vendrá dada por



$$\sigma_P = \sigma_Y \left(1 - \frac{a}{w} \right) \tag{2}$$

Como puede observarse, en este caso la tensión de fallo no depende de la concentración de tensiones: la presencia de una fisura reduce la tensión ingenieril de fallo proporcionalmente a su longitud, de modo que una fisura de longitud a = W/2 hará que la resistencia del panel sea igual a $\sigma_{\rm V}/2$. Este comportamiento independiente de la concentración de tensiones se conoce como efecto de insensibilidad a entalla, y por definición, los materiales que lo presentan son muy tolerantes al daño. Más recientemente se ha descrito un efecto de insensibilidad a entalla no basado en plasticidad en hidrogeles poliméricos, donde se ha atribuido al puenteo de la grieta por cadenas moleculares y la disipación de energía derivada de la continua destrucción y creación de puntos de reticulación iónicos [3]. Este efecto de insensibilidad a entalla ha sido también hallado a escala nanométrica [4, 5], pero con la peculiaridad de que, aun tratándose de materiales frágiles, la tensión necesaria para propagar una grieta supera la resistencia teórica de un monocristal perfecto. En este caso, la tensión de rotura va no depende de la concentración de tensiones en la punta de fisura. El presente trabajo presenta una versión extrema del efecto de insensibilidad a entalla en un material no tejido de polipropileno, según la cual la resistencia de una probeta entallada es superior a la de una probeta de anchura equivalente al ligamento.

2. MATERIAL

El material empleado en este estudio es un geotextil de fibra de polipropileno comercializado bajo el nombre comercial de Typar SF 32 por Du Pont de Nemours.



Figura 1. Micrografía del material. Las fibras se encuentran unidas por fusión parcial del polímero

El material se fabrica a partir de polipropileno isotáctico fundido y extruido. El polímero en caliente se estira para incrementar su cristalinidad. Las fibras



resultantes tienen diámetros de entre 40 y 60 μ m, y con frecuencia se encuentran agrupadas. Las fibras, en forma de filamento continuo, se depositan sobre una superficie plana, lo que da lugar a una malla isótropa que se consolida posteriormente por fusión parcial del polímero en las intersecciones de las fibras. La densidad final del no tejido es de 111 g/cm². En los trabajos de Ridruejo *et al.* [6] y Jubera *et al.* [7] se pueden encontrar más detalles sobre el material.

3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Partiendo del rollo de material, se recortaron paneles de 150 mm de altura y 100 mm de anchura. Con la ayuda de una cuchilla, se introdujeron entallas simétricas en la sección central (DENT), de modo que la longitud del ligamento se encontrara entre el 2% y el 96% de la anchura de la probeta (en intervalos de 2 mm). Las probetas se colocaron entre dos mordazas con una acanaladura central diseñadas para este ensayo. Dentro de la acanaladura se colocaba la probeta y una pletina de metal que permitía el apriete mediante tres tornillos. La distancia ente mordazas era de 100 mm. La mordaza superior se acoplaba a la máquina de ensayos con una rótula para impedir la aparición de momentos. Las dos máquinas de ensayos utilizadas fueron de los modelos Instron 1122 e Instron 8803 con célula de 5 kN. La velocidad de deformación fue en todos los casos de 8.0 x 10^{-3} s⁻¹. Con propósito de separar el efecto de la entalla del efecto de la propia anchura de probeta, también se ensayaron probetas de diferentes anchuras (20, 40, 60, 80 y 100 mm). La tensión ingenieril se determinó como la carga dividida por la anchura inicial, y la deformación ingenieril como el recorrido del actuador dividido por la distancia entre mordazas (100 mm).

3. RESULTADOS

La Figura 2(a) presenta curvas características tensión-deformación ingenieriles de las probetas entalladas. La forma de las curvas sigue un patrón común: a la zona lineal le sigue una zona no lineal hasta llegar al máximo de tensión. Después del máximo la carga disminuye de forma más o menos gradual hasta la pérdida total de capacidad portante de carga, que se da a deformaciones de entre el 70% y el 120%. En general, las curvas con entallas mayores están encajadas dentro de las curvas correspondientes a las probetas con entallas menores. Al considerar el efecto de sensibilidad a entalla, el valor relevante a considerar es la resistencia (tensión máxima) del no tejido. La Figura 2(b) muestra la resistencia de las probetas entalladas (círculos huecos), entendida como la carga máxima dividida por el ligamento inicial. Se representan también (rombos) los valores de resistencia de las probetas no entalladas (carga dividida por la anchura W). Como puede observarse, y es un hecho sorprendente, los valores experimentales de resistencia de las probetas entalladas son superiores a los de las probetas no entalladas (W=100). Este fenómeno es precisamente la sensibilidad inversa a entalla. El efecto es más marcado para ligamentos inferiores a 40 mm (B/W < 0.4), lo que implica que las entallas más profundas presentan resistencias más elevadas. Puesto que la resistencia de las probetas no entalladas disminuye con la anchura, la resistencia de las probetas no entalladas es muy claramente superior a las no entalladas de anchura equivalente.





Figura 2. (a) Curvas tensión-deformación ingenieriles de probetas entalladas a tensión. Se muestran curvas representativas correspondientes a varias longitudes de ligamento. (b) Sensibilidad a entalla: Resistencia nominal de las probetas entalladas (círculos) y de las probetas no entalladas de distintas anchuras (rombos)

4. DISCUSIÓN

Para poder dilucidar las causas de este comportamiento, se tomaron imágenes de la probeta durante el ensayo. La Figura 3 muestra una probeta con un ligamento estrecho $(B = 0.04 B_0)$. Durante las primeras fases de la deformación, se produce un claro enromamiento de la punta de la entalla sin que se aprecie propagación de la grieta. Como se ha mencionado, el material pasa por una región no lineal en la curva tensióndeformación. antes de alcanzar el pico de carga máxima. El análisis de los micromecanismos de daño mediante técnicas de imagen a mayores aumentos muestra que el daño se da por descohesión entre fibras, muy predominantemente en la zona del ligamento debido a la mayor concentración de tensiones. En las cercanías del máximo de carga puede observarse que el enromamiento continúa, la deformación se localiza completamente en la zona de ligamento y las inmediatamente adyacentes, y que por tanto éste se comporta como una pequeña probeta con las fibras muy orientadas en la dirección de carga. Algunas fibras fuera del ligamento inicial quedan libres de sus anteriores puntos de anclaje y puentean ambos labios de la entalla. En etapas posteriores de deformación la rotura de los enlaces entre fibras continúa, con lo que la carga cae gradualmente hasta cero. La microestructura de estos materiales permite la actuación de varios mecanismos que favorecen un comportamiento insensible a entalla, que se detallan a continuación:

-Existe una longitud dictada por la microestructura que impone un límite inferior al radio de la punta de la grieta: esta longitud es la distancia entre intersecciones. Si una fibra en el frente de grieta se rompe, la grieta queda inmediatamente enromada por la línea poligonal formada por las fibras vecinas.

- La microestructura de fibras y enlaces entre ellas hace que el campo de tensiones, que normalmente tiene una dependencia del tipo $r^{-1/2}$ con respecto a la distancia a la



punta de grieta, se disperse sobre un área más extensa, disminuyendo por tanto su concentración. Se trata de un fenómeno eminentemente no local [8].

- El rozamiento entre fibras en las uniones entre ellas contribuye a la disipación de energía [9].



Figura 3. Secuencia de deformación de una probeta con B=4 mm (0.04B₀). La imagen superior está tomada a una deformación nominal del 5%, y la inferior a una deformación del 24%

- Finalmente, la disipación por deformación plástica de las fibras y sus uniones puede aumentar drásticamente la tenacidad del material. Este mecanismo puede acrecentar el enromamiento de la grieta e interactuar con los demás.

No obstante, si bien estos mecanismos permiten explicar un comportamiento de insensibilidad a entalla [6], [8], por sí mismos no justifican la anomalía de que una probeta entallada alcance mayor resistencia que su equivalente no entallada de anchura igual al ligamento. Existen dos mecanismos adicionales relacionados con este aumento de resistencia:

-El Typar está formado por un filamento continuo [10]. Al romperse gradualmente los enlaces de las cercanías de la punta de la grieta, es frecuente que varias fibras queden libres fuera del ligamento conectando ambos lados de la fisura, cosiéndola, y por tanto reduciendo la concentración de tensiones. Este mecanismo contribuye al comportamiento anómalo de insensibilidad a entalla, puesto que una probeta entallada con fibras puenteando la grieta podría tener mayor resistencia que una probeta no entallada.

-Por otra parte, la orientación de las fibras es crucial en el comportamiento mecánico de los materiales textiles y compuestos en general, ya que la capacidad portante del material es máxima cuando las fibras están alineadas con el eje de carga. En el caso de los materiales compuestos y de los tejidos, su estructura no permite la reorientación de las fibras. Sin embargo, esta reorientación se da con frecuencia en no tejidos [6, 9]. En el geotextil de nuestro estudio, la rotura de los enlaces entre fibras se produce a tensiones mucho más bajas que la rotura de las fibras, lo que facilita particularmente la reorientación de las mismas. De hecho, ya durante las primeras etapas de deformación, la concentración de tensiones que se produce en una probeta tipo DENT favorece una intensa rotura de enlaces entre fibras en la zona del ligamento, lo que permite la inmediata rotación y estiramiento de las fibras a lo largo del eje de



carga. Esta reorientación coloca al ligamento en una configuración óptima. Por un lado, la propagación de la grieta queda muy dificultada por la disposición de las mismas, todo ello bajo una concentración de tensiones mínima. Por otro lado, la resistencia de las fibras orientadas paralelamente a la carga es mayor que en la configuración original.

3. CONCLUSIONES

Mediante un estudio sistemático de la sensibilidad a entalla de un nonwoven de polipropileno se ha encontrado que la resistencia nominal de las probetas entalladas es superior a la de las no entalladas. Los mecanismos inherentes a los nonwovens permiten explicar un efecto ordinario de insensibilidad a entalla, pero la contribución de las fibras que puentean el ligamento y especialmente la intensa reconfiguración (cambio de conectividad y reorientación de las fibras) del material en la zona del ligamento, favorecida por la geometría de entalla lateral doble, constituyen los mecanismos responsables del efecto inverso de sensibilidad a entalla

AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer la financiación del Ministerio de Economía y Competitividad mediante el proyecto MAT2012-37552, así como la cesión del material de ensayo a DuPont de Nemours, S.À.R.L.

REFERENCIAS

- 1. ANDERSON, T.L. (2011). Fracture Mechanics: Fundamentals and Applications. 3rd edition, CRC press, Boca Raton FL.
- 2. PURSLOW, P. (1991). Notch sensitivity of non-linear materials, *Journal of Materials Science 26, pp. 4468-4476.*
- SUN, J.-Y., ZHAO, X., ILLEPERUMA W. R. K., CHAUDHURI, O., OH, K. H., MOONEY, D. J., VLASSAK, J. J. y SUO, Z. (2012). Highly stretchable and tough hydrogels. *Nature* 489, pp. 133-136.
- 4. KUMAR, S., HAQUE, M.A., y GAO, H. (2009). Notch insensitive fracture in nanoscale thin films. *Applied Physics Letters 94, pp. 253104*
- 5. GAO, H., JI, B., JÄGER, I. L., ARZT, E. y FRATZL, P. (2003). Materials become insensitive to flaws at nanoscale: lessons from nature. *Proceedings of the National Academy of Sciences (PNAS) 100, pp. 5597-5600.*
- 6. RIDRUEJO, A., GONZÁLEZ, C. y LLORCA, J. (2011). Micromechanisms of deformation and fracture of polypropylene nonwoven fabrics. *International Journal of Solids and Structures 48, pp. 153-162.*
- 7. JUBERA, R., RIDRUEJO, A., GONZÁLEZ, C. y LLORCA, J. (2014). Mechanical behavior and deformation micromechanisms of polypropylene nonwovn fabrics as a function of temperatura and strain. *Mechanics of Materials* 74, pp.14-25.
- 8. ISAKSSON, P. y HÄGGLUND, R (2009). Strain energy distribution in a crack-tip region in random fiber networks. *International Journal of Fracture, pp. 156, 1-9.*
- 9. RIDRUEJO, A., GONZÁLEZ, C. y LLORCA, J. (2010) Damage micromechanisms and notch sensitivity of glass-fiber non-woven felts: an experimental and numerical study. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 58, pp. 1628–1645.
- 10. RUSSELL, S. (2007). Handbook of Nonwovens, The Textile Institute. Woodhead Publishing Ltd., London.



Influencia del espesor en el rango de aplicación de un útil CAI desarrollado para laminados delgados

M. Remacha¹, B. López-Romano¹, E. Barbero², S. Sánchez-Sáez²

¹Fundación para la Investigación, Desarrollo y Aplicación de Materiales Compuestos (FIDAMC), Getafe, España.

²Departamento de Mecánica de Medios Continuos y Teoría de Estructuras, Universidad Carlos III de Madrid, Leganés, España.

RESUMEN

En este artículo se estudian los límites de espesor de laminados que se pueden ensayar a compresión después de impacto, asegurando que el estado de tensión es uniaxial y no aparece pandeo. Se han analizado laminados de diferentes espesores intactos y dañados, utilizado dos útiles de ensayos: el de la norma ASTM D7137 y un útil desarrollado en un trabajo previo de los autores. Además de la comparación experimental de resultados, se han modelizado las condiciones de contorno numéricamente para calcular la carga de pandeo para un mayor rango de configuraciones.

PALABRAS CLAVE: Compresión después de impacto (CAI), laminados delgados, espesores, pandeo.

1. INTRODUCCIÓN

La mayoría de laminados aeronáuticos son de espesor delgado, pero en la actualidad las normativas existentes para determinar la resistencia a compresión después de impacto (CAI), tales como la ASTM 7137 [1], sólo son aplicables a laminados de espesores por encima de 4mm. Por ello, en trabajos previos de los autores [2], se diseñó un útil de compresión después de impacto (CAI) que permite el ensayo de laminados más delgados que los permitidos por el útil de dicha norma. Se demostró que con el útil CAI desarrollado se pueden ensayar con fiabilidad, probetas tanto intactas como dañadas, con un espesor bastante menor que con el útil ASTM.

El útil desarrollado retrasa el pandeo global previo a la propagación del daño causado por un impacto. Consiste en unos nervios intermedios verticales que soportan la probeta disminuyendo la dimensión de la zona de pandeo de las probetas a ensayar. Se ha dejado un hueco libre partiendo el nervio central para que no exista interferencia con el daño. Este útil está diseñado para ensayar probetas de dimensiones iguales a las de la norma ASTM, 100mm x 150mm. Se ha publicado una solicitud de patente PCT/ES2012/070087 [3] para el útil desarrollado.

Este útil se validó comparando los resultados de los ensayos de CAI con los conseguidos mediante el útil normalizado [2]. Se observa que las resistencias son



parecidas para configuraciones como las especificadas por la norma ASTM. Por el contrario, con laminados delgados se obtiene una resistencia residual mayor con el nuevo útil debido a que se consigue una correcta estabilización frente a pandeo.

El presente trabajo pretende definir unos límites para la aplicación experimental del útil desarrollado. Se han analizado laminados de diferentes espesores intactos y dañados, comparando los resultados experimentales al ensayar con el útil ASTM y con el útil desarrollado. Además, el problema se ha modelizado numéricamente para determinar el espesor del laminado en que aparece pandeo en las diferentes configuraciones analizadas.

2. ANÁLISIS DE LAMINADOS SIN DAÑO

2.1 Resultados experimentales

Se han ensayado laminados con tres espesores distintos (1,472, 2,944 y 4,416mm), utilizando una secuencia de apilamiento cuasi-isótropa, $[(45, 0, -45, 90)_n]_s$. El material utilizado para los ensayos es AS4/8552, compuesto por fibra de carbono con resina epoxi, y la dirección 0° considerada es paralela a la dirección de la carga aplicada.

En la Figura 1 se comparan los resultados obtenidos al ensayar a compresión las probetas sin impacto de 1,472mm, 2,944mm y de 4,416mm de espesor mediante ambos útiles. Se comprueba que para las probetas mayores de 4mm los resultados son similares (según la validación con ensayos a diferentes energías presentada por los autores en [2]). Sin embargo, se observa que resistencia obtenida mediante el útil desarrollado (294,7MPa) para los espesores bajos es claramente mayor a la obtenida mediante el útil convencional (167MPa), lo que demuestra que la probeta está pandeando antes con el útil de la norma que con el útil desarrollado.



Fig. 1. Resultados experimentales para varios espesores de probetas intactas [2]

A pesar de haber comprobado la gran ventaja que supone el útil desarrollado frente al estándar, la menor resistencia a compresión obtenida en laminados delgados intactos con el nuevo útil, plantea la necesidad de valorar la posible aparición de pandeo con esta solución.



2.2 Estimación de la carga crítica de pandeo y definición del espesor límite

Se ha estimado numéricamente la carga de pandeo de laminados intactos de diferente espesor, considerando las condiciones de apoyo tanto del útil de la norma ASTM como del útil desarrollado. Se ha utilizado un modelo bidimensional en el programa de elementos finitos Abaqus/Standard. Las condiciones de contorno se idealizaron restringiendo los movimientos de algunos nodos del modelo. Para modelizar el útil de la norma ASTM, se restringió el desplazamiento en la dirección perpendicular al plano del laminado y los giros en la zona superior e inferior. Además se restringieron los movimientos en dirección perpendicular al laminado en los laterales a una distancia de 6mm del borde. La distancia libre entre los apoyos laterales y el superior fue de 8mm. En el lado inferior del laminado se impuso un desplazamiento nulo según la dirección longitudinal que representa la acción del plato inferior. En el borde superior se introdujo una carga distribuida de 100N/mm. Las condiciones de contorno del útil desarrollado se modelizaron de la misma forma, añadiendo la restricción al movimiento del laminado debida a los nervios verticales.

Se varió el espesor modificando el espesor de cada una de las láminas, pero manteniendo siempre un laminado cuasi-isótropo [45, 0, -45, 90]_S.

A continuación se muestra la carga de pandeo obtenida para cada espesor (Figura 2) según el modelo numérico descrito anteriormente.



Fig. 2. Tensión crítica de pandeo en función del espesor para cada uno de los útiles

En la Figura 2 se observa que la tensión de pandeo del laminado empleando el útil desarrollado es muy superior a la correspondiente del útil de la norma ASTM para todo el rango de espesores. Además se ha indicado en esta figura la tensión de rotura a compresión experimental del laminado cuasi-isótropo analizado (416 MPa). Dicha carga de rotura experimental también es dependiente del espesor [4], pero se asume constante dado que la variación va ser pequeña siempre y cuando el laminado no haya pandeado antes de la rotura.

Analizando los resultados obtenidos de la simulación se puede afirmar que el útil ASTM no puede utilizarse para estimar la tensión a rotura a compresión de laminados



con espesores inferiores a 3,75 mm, mientras que el útil desarrollado permite ensayar probetas de hasta 1,84 mm sin que aparezca pandeo en el laminado de referencia. Este último espesor es significativamente menor que el que permite el útil de la norma. Se puede concluir que se puede utilizar el útil desarrollado para estimar la resistencia a compresión de probetas sin daño en espesores de hasta 1,84 mm.

Se ha de tener en cuenta que este espesor límite es dependiente tanto del material como de la secuencia de apilamiento, por lo que habría que estudiar los límites específicos para cada configuración. Por ejemplo, al ensayar probetas con el siguiente laminado [45, 0_2 , -45, 90, 0_3 , se obtiene una resistencia a compresión de 447MPa. Al realizar el cálculo de la tensión crítica de pandeo con el modelo numérico del útil desarrollado se obtienen unos 600MPa, frente a 154MPa obtenidos al imponer las condiciones de contorno del útil de la norma. Como era de esperar se observa que, con un laminado con más telas a 0° , se tiene una mayor carga crítica de pandeo, pero también una mayor resistencia. Esta configuración podría ensayarse entonces mediante el útil propuesto pero no en el tradicional.

3. ANÁLISIS DE LAMINADOS CON DAÑO

Una vez analizado el comportamiento de probetas sin daño como caso extremo, se procede a estudiar la utilización de los útiles soporte con probetas impactadas. El daño debido a impacto afectará tanto a la resistencia residual a compresión como a la carga crítica de pandeo y, por lo tanto, a los márgenes de utilización de ambos soportes.

3.1 Resultados experimentales

Se han ensayado probetas de las mismas configuraciones pero en esta ocasión impactadas a E_{BVID} . Esta energía se estimó en [2], siendo de 9 J para las probetas de 1,472 mm, 22J para las de 2,944mm y 34J para las de 4,416mm. Los resultados de CAI para distintos espesores se muestran en la Figura 3.

La resistencia después de impacto estimada mediante el útil desarrollado permanece prácticamente constante para los tres espesores analizados. La variación respecto al espesor normalizado es de un 10% para 2,944mm y de un 0,3% para el espesor de 1,472mm. Por el contrario, la resistencia estimada mediante el útil de la norma varía respecto a la correspondiente al espesor normalizado en un 7% para el espesor intermedio y un 36% para el menor espesor. Por lo tanto, se intuye que con el útil convencional las probetas delgadas dañadas han pandeado antes de la rotura, mientras que se considera que el útil desarrollado se puede utilizar para estimar la resistencia a CAI para espesores de incluso 1,472mm.





Fig. 3. Resultados experimentales de CAI para varios espesores de probetas impactadas a E_{BVID}

3.2 Estimación de la carga de pandeo con daño

Se ha empleado un modelo numérico, similar al empleado para los laminados intactos, para estimar la tensión de pandeo en el caso de laminados dañados. Para reproducir el daño generado por el impacto se ha empleado una aproximación simple, modelizándolo por medio de un taladro circular en el centro del laminado [5]. En la Figura 4 se muestran los resultados numéricos para un laminado de 1,472mm con agujeros de diferentes diámetros.



Fig. 4. Tensión crítica de pandeo de probetas de 1,472mm con daños de diferentes tamaños

Al igual que en los laminados intactos, la carga de pandeo para los laminados dañados ensayados en el útil desarrollado es mayor que la estimada en el útil de la norma ASTM para diferentes niveles de daño. En el caso de éste último, la tensión de pandeo no varía sustancialmente con el daño; mientras que en el caso del útil desarrollado se observan valores mayores que sin daño (Figura 4). Por lo tanto, si se compara la rotura con daño con el pandeo sin daño, el análisis sigue siendo conservativo. Sabiendo esto, se



considera correcta la utilización del útil siempre y cuando el pandeo se produzca por encima de unos 200MPa (aproximadamente la resistencia residual experimental de laminados dañados por impacto a E_{BVID}). De esta forma, volviendo a la Figura 2, se podrían ensayar laminados dañados de hasta 1,2mm.

El útil está optimizado para ensayar laminados impactados a E_{BVID} , aunque el concepto es adaptable a un mayor tipo de ensayos. Para una probeta sin impacto o con un daño muy pequeño se podrían juntar más los nervios para ensayar espesores menores. La distancia entre nervios es una solución de compromiso entre el mínimo espesor permitido y la no interferencia con el daño y, por tanto, se elegirá dependiendo del ensayo a realizar.

4. CONCLUSIONES

El útil desarrollado permite ensayar laminados de espesores menores que los propuestos por la norma ASTM 7137. La distancia entre nervios es una solución de compromiso entre el mínimo espesor permitido y la no interferencia con el daño.

El rango de aplicación de dicho útil depende del material, secuencia de apilamiento e incluso de la energía de impacto. Se podrán ensayar con cada uno de los útiles las probetas cuya carga crítica de pandeo esté por encima de la carga de rotura.

Dada la configuración de referencia, se ha estimado que el espesor límite con el útil de la norma para probetas sin daño es de aproximadamente 3,75mm, mientras que con el nuevo útil se permiten ensayar laminado de incluso 1,84mm.

Dado que la resistencia residual de laminados dañados es menor, con el nuevo útil desarrollado se podrían ensayar probetas dañadas de incluso 1,2mm de espesor para la configuración de referencia.

AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer a la FIDAMC y a la Universidad Carlos III de Madrid la colaboración prestada para el desarrollo del proyecto.

REFERENCIAS

- 1. ASTM D7137: Standard Test Method for Compressive Residual Strength Properties of Damaged Polymer Matrix Composite Plates.
- REMACHA, M.; SÁNCHEZ-SÁEZ, S.; LÓPEZ-ROMANO, B.; BARBERO, E. (2015) A new device for determining the compression after impact strength in thin laminates *en Composite Structures 127(2015) 99-107*.
- 3. CASTRO, M.; REMACHA, M. Patente PCT/ES2012/070087. Útil para ensayos a compresión después de impacto (12 de febrero de 2012).
- 4. ABRATE, S.: Impact on Composite Structures. Cambridge University Press 1998.
- MURAT, B.; GOREN, B.; EMIN, M.: Impactor diameter effect on low velocity impact response of woven glass epoxy composite plates *en Composites: Part B.* 50 (2013) 325–332.



Determinación de curvas de resistencia en ensayos DCB sin mediciones ópticas

J. de Gracia, A. Boyano, A. Arrese, F. Mujika

Grupo de Materiales + Tecnologías, Departamento de Ingeniería Mecánica Escuela Politécnica, Universidad del País Vasco juan.degracia@ehu.es

RESUMEN

Se propone un nuevo método con el objetivo de determinar punto a punto la resistencia interlaminar de composites laminados unidireccionales en el ensayo DCB. Además de la obtención de ecuaciones analíticas para la determinación de la complianza y de la tasa de liberación de energía, el modelo permite calcular la longitud de grieta para cada par de valores de la gráfica de carga-desplazamiento del ensayo, evitando la medida visual de la misma.

PALABRAS CLAVE: Delaminación, Double Cantilever Beam, longitud de grieta

1. INTRODUCCIÓN

El ensayo DCB es el método más utilizado para medir la fractura en modo I y ha sido estandarizado para el caso de polímeros reforzados con fibra [1]. Sin embargo, en el ensayo la medición de la grieta se realiza de forma visual, lo que no siempre resulta fácil y puede inducir a error. Además, los posteriores cálculos requieren de una corrección en la longitud de grieta, ya que la Teoría Elemental de Vigas no tiene en cuenta la deformación en la punta de grieta debida a que el empotramiento no es perfecto [2].

Se han propuesto numerosos modelos para determinar el comportamiento de los materiales compuestos en el ensayo DCB, muchos de ellos asimilan la parte agrietada de la probeta con una viga sobre una fundación elástica. Yoshihara et al. [3] presentaron un método para obtener la complianza independientemente de la grieta, basado en la medición de la deformación longitudinal en la superficie de la probeta durante el ensayo DCB, para caracterizar la madera introduciendo el concepto de grieta equivalente. Sin embargo, las longitudes de grieta iniciales para obtener la rotación de la punta de grieta deben ser determinar la tasa de liberación de energía durante el ensayo DCB sin mediciones ópticas de la longitud de grieta.



2. APROXIMACIÓN ANALÍTICA

Teniendo en cuenta la simetría del ensayo DCB, consideramos únicamente la parte superior de la probeta, por encima del plano de delaminación. La Fig. 1 muestra un modelo simplificado de las fuerzas distribuidas basado en los resultados obtenidos por otros autores. Dichos resultados presentan una forma común, que en el presente modelo asimilamos a dos fuerzas distribuidas triangulares $q_1y q_3$. Las mayores intensidades de las fuerzas distribuidas en los puntos 1 y 3 respectivamente.



Fig. 1. Fuerza distribuida sobre la viga

La fuerza y el momento resultantes en el empotramiento del modelo son nulos, ya que se supone que las cargas distribuidas equilibran el efecto de la carga aplicada. Las fuerzas puntuales resultantes de las distribuciones lineales son:

$$F_1 = \frac{q_{10}x_1}{2}; \ F_2 = \frac{q_{10}x_2}{2}; \ F_3 = \frac{q_{30}x_3}{2} \tag{1}$$

Para el cálculo de los parámetros del modelo x_1 , x_2 , x_3 y de las fuerzas F_1 y F_3 se consideran cinco ecuaciones, ya que $F_2 = F_2 x_2 / x_1$. Del equilibrio estático en Fig. 1:

$$\sum F_i = 0 \to F_3 = P + (1 + \frac{x_2}{x_1})F_1$$
⁽²⁾

$$\sum M_i = 0 \to F_1 = \frac{x_1(x_3 + 3L)}{(x_1 + x_2)(x_1 + 2x_2 + 2x_3)}P$$
(3)

Las otras tres ecuaciones se obtienen imponiendo que los desplazamientos en los puntos 1, 2 y 3 corresponden a la deformación transversal de la probeta. Para ello, la otra mitad de la probeta se sustituye por el efecto de un muelle. La rigidez del muelle viene dada relacionando su extensión con la rigidez de una barra (EA/L), en este caso A es B por unidad de longitud y L es la mitad del grosor de la viga [5].

$$\delta_1 = \frac{-F_1 h}{B x_1 E_3}; \quad \delta_2 = 0; \quad \delta_3 = \frac{F_3 h}{B x_3 E_3} \tag{4}$$



Mientras que el desplazamiento en el punto 2 es nulo, el de los puntos 1 y 3 se obtiene en función de las fuerzas puntuales definidas anteriormente (4). Los desplazamientos en dichas secciones son también calculados mediante el teorema de Engesser-Castigliano. Igualando ambas expresiones para los desplazamientos en los tres puntos y resolviendo el sistema de ecuaciones resultante, se obtiene:

$$x_{1} = \frac{\sqrt{5E_{f} \pm 5E_{f} \sqrt{\left(1 - \frac{36G_{13}^{2}}{5E_{f}E_{3}}\right)}}}{\sqrt{6G_{13}}}h$$
(5)

$$x_2 = \frac{x_1}{2} \left(-1 + \sqrt{-1 + \frac{10E_f h^2}{3G_{13} x_1^2}} \right)$$
(6)

$$\frac{7}{60E_{f}I}x_{3}^{5} + \frac{3\gamma_{1} + 9a}{20E_{f}I}x_{3}^{4} + \frac{\gamma_{2} + 6\gamma_{1}a}{12E_{f}I}x_{3}^{3} + \left(\frac{\gamma_{1}\gamma_{3} + 15\gamma_{2}a}{60E_{f}I} - \frac{2a}{G_{13}A}\right)x_{3}^{2} + \left(\frac{\gamma_{1}\gamma_{3}a}{20E_{f}I} - \frac{\gamma_{1}a}{G_{13}A} - \frac{6h}{BE_{3}}\right)x_{3} - \frac{2h\gamma_{1} + 6ha}{BE_{3}} = 0$$
(7)

Donde:

$$\gamma_1 = x_1 + 2x_2; \ \gamma_2 = x_1^2 + 3x_1x_2 + 3x_2^2; \ \gamma_3 = x_1^2 + 2x_1x_2 + 2x_2^2$$

Las expresiones tanto para x_1 como x_2 dependen únicamente de las propiedades del material y la geometría de la probeta, mientras que x_3 depende, además, de la longitud de grieta. Sin embargo, los valores obtenidos para el material utilizado muestran que x_3 permanece prácticamente constante para los valores habituales de grieta durante el ensayo, por lo que se tomará como una constante para cada espesor de probeta 2h.

Aplicando el teorema de Engesser-Castigliano, el desplazamiento en el punto de aplicación de la fuerza (δ) y la complianza (C) de la probeta se definen como:

$$\delta = \frac{1}{3E_f I} P a^3 + \frac{\beta_1}{4E_f I} P a^2 + \left(\frac{1}{AG_{13}} + \frac{2\beta_2 h}{BE_3} + \frac{\beta_3}{12E_f I}\right) P a + \frac{2\beta_4 h}{BE_3} P$$
(8)
$$C = \frac{2\delta}{P} = \frac{2a^3}{3E_f I} + \frac{\beta_1 a^2}{2E_f I} + \frac{2a}{AG_{13}} + \frac{4h\beta_2 a}{BE_3} + \frac{\beta_3 a}{6E_f I} + \frac{4\beta_4 h}{BE_3}$$
(9)

Siendo los coeficientes β_i dependientes únicamente de x_1 , x_2 y x_3 .

Sustituyendo la derivada de la complianza con respecto a la longitud de grieta en la ecuación de Irwin-Kies, G_I se puede expresar como:



$$G_{I} = \frac{P^{2}a^{2}}{BE_{f}I} + \frac{P^{2}\beta_{1}a}{2BE_{f}I} + \frac{P^{2}}{BAG_{13}} + \frac{2h\beta_{2}P^{2}}{B^{2}E_{3}} + \frac{\beta_{3}P^{2}}{12BE_{f}I}$$
(10)

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Materiales y aparatos

El material utilizado en los ensayos es Carbono/Epoxi T6T/F593 con un 50% de contenido en fibra proporcionado por Hexcel Composites. Se fabricaron laminados unidireccionales de 16 capas, [0]₁₆, con un film de Teflón introducido durante el apilamiento para provocar la grieta inicial.

Para la realización de los ensayos, se ha utilizado una máquina universal de ensayos MTS con una célula de carga de 250N. Con el fin de evitar la influencia de zonas ricas en resina se realizó un crecimiento de grieta inicial de unos 5 mm en modo II, mediante flexión a tres puntos.

3.2. Ensayos preliminares

Para la obtención de las propiedades elásticas E_f and G_{LT} , se usó el procedimiento, basado en el test de flexión a tres puntos propuesto por Mujika [6], resultando un módulo de flexión longitudinal de 116 GPa y un módulo transversal de 4 GPa.

Con objeto de analizar la deformación del sistema, se ha ensayado una placa fina de acero como si fuera una probeta DCB. Al ser la deformación de la placa despreciable, la pendiente obtenida en las curvas carga-desplazamiento puede ser considerada con la deformación del sistema. El valor medio obtenido para la rigidez del sistema es $C_s = 201 \times 10^{-5} \text{ mm/N}$. Este valor incluye los efectos de las diferentes partes del sistema de ensayos, el cuadro de la máquina de ensayos, la célula de carga y las bisagras pegadas a la probeta. El desplazamiento experimental del extremo de la viga (δ_{exp}) por tanto, es la suma del desplazamiento de la probeta (δ_{spec}) y del debido a la complianza del sistema

$$\delta_{exp} = \delta_{spec} + C_s P \to \delta = \delta_{exp} - C_s P \tag{11}$$

3.3. Determinación de la longitud de grieta

Los ensayos DCB se han realizado acorde a la norma ISO [1]. En lugar de cargar la probeta en un único ciclo, se han realizado un total de cinco ciclos a cada probeta. Tras cada ciclo, las probetas han sido sometidas a un ensayo ENF no destructivo con el objetivo de medir la grieta real y validar el método presentado.

Los valores de la curva de carga-desplazamiento se han exportado a una hoja de cálculo donde se determinan tanto la complianza experimental como la definida en el método presentado. Para calcular esta última, se necesita un valor inicial de grieta, que se obtiene suponiendo un empotramiento perfecto en el frente de grieta. Se utiliza un



método de "buscar objetivo" para obtener la longitud de grieta, igualando la complianza experimental y la determinada por el método presentado. Finalmente se tienen en cuenta los grandes desplazamientos para obtener un valor final de la longitud de grieta.



Fig. 2. Valores de grieta mediante el método propuesto y el BTBR (Probeta 1)

Después de cada ciclo, se han realizado ensayos ENF y se ha aplicado el método BTBR [7]. Este método permite obtener la longitud de grieta mediante un ensayo no destructivo. La Fig. 2 muestra los valores de longitud de grieta obtenidos por el método presentado y los obtenidos por el método BTBR al principio del ciclo inicial y tras cada ciclo de Carga-Descarga.

3.4. Curvas de Resistencia

La Fig. 3 muestra la curva de resistencia obtenida para la probeta 1 ensayada. Las zonas 1 a 5 se corresponden con los cinco ciclos de Carga-Descarga a los que ha sido sometida. Se pueden observar algunas discontinuidades $(A_1, A_2 y A_3)$ en el gráfico.



Fig. 3. Curva de Resistencia (Probeta 1)



Aunque teóricamente el crecimiento de grieta se produce de manera lenta y continua en infinitos incrementos infinitesimales, cuando se llevan a cabo los ensayos, se observan crecimientos repentinos. Estos pequeños saltos en el crecimiento de la grieta, producen caídas de carga, que normalmente son seguidas de una detención en el crecimiento de grieta hasta que la carga alcanza un máximo relativo y continúa la delaminación [1].

Las caídas observadas en la curva de Resistencia son debidas a este fenómeno. El crecimiento inestable de la longitud de grieta provoca la caída en la Curva de Resistencia. La normativa ISO [1] establece que los puntos donde se produce un freno en el crecimiento de grieta deben de ser excluidos, sin embargo, en el presente trabajo todos los puntos aparecen en la gráfica con el ánimo de mostrar el comportamiento a lo largo de todo el ensayo de fractura

4. CONCLUSIONES

Los datos experimentales obtenidos validan el presente método para la determinación de la resistencia interlaminar. Las curvas de Resistencia muestran valores punto a punto, lo que permite analizar el comportamiento completo de la probeta, incluso en las fases de crecimiento inestable. El procedimiento permite evitar las medidas ópticas de la longitud de grieta.

REFERENCIAS

- ISO, « 15024, Fiber-reinforced Plastic Composites Determination of Mode I Interlaminar Fracture Toughness, GIc, for Unidirectionally Reinforced Materials,» 2001.
- [2] S. HASHEMI, A. KINLOCH Y J. WILLIAMS, «Corrections needed in doublecantilever beam tests for assessing the interlaminar failure of fibre-composites,» *Journal of Materials Science Letters*, vol. 8, pp. 125-129, 1989.
- [3] H. YOSHIHARA Y T. KAWAMURA, «Mode I fracture toughness estimation of wood by DCB test,» *Composites: Part A*, vol. 37, p. 2105–2113, 2006.
- [4] M. DE MOURA, J. MORAIS Y N. DOURADO, «A new data reduction scheme for mode I wood fracture characterization using the double cantilever beam test,» *Engeneering fracture mechanics*, vol. 75, pp. 3852-3865, 2008.
- [5] M. KANNINEN, «A dynamic analysis of unstable crack propagation and arrest in the DCB test specimen,» *International Journal of Fracture.*, vol. 10, nº 3, pp. 415-430, 1974.
- [6] F. MUJIKA, «On the effect of shear and local deformation in three-point bending tests,» *Polym Test*, vol. 26, pp. 869-877, 2007.
- [7] A. ARRESE, N. CARBAJAL, G. VARGAS Y F. MUJIKA, «A new method for determining mode II R-curve by the End-Notched Flexure test,» *Eng. Fract. Mech*, vol. 77, nº 1, pp. 51-70, 2010.



Efectos higrotérmicos en la tenacidad de la fractura intra y translaminar

L. Marín, D. Trias, P. Maimí, E.V. González, G. Guillamet

AMADE, Dept. de Ingeniería Mecánica y de la Construcción Industrial, Universitat de Girona, Campus Montilivi s/n, E-17071 Girona, España. lorena.marin@udg.edu

RESUMEN

Los cambios higrotérmicos causan tensiones en las interfases matriz-fibra e interlaminar en los materiales compuestos. En el presente trabajo se realiza un estudio experimental de dichos cambios higrotérmicos en la tenacidad de la fractura intra y translaminar por medio de ensayos a tracción de probetas de *Double Edge Notched*.

Tres acondicionamientos han sido considerados: (1) '*as-received*' y '*room-temperature*' (AR/RT), (2) humedad elevada y '*room-temperature*' (WET/RT) y (3) humedad elevada y alta temperatura (WET/HOT). Estos acondicionamientos han sido aplicados en cuatro tipos de laminados: un *cross-ply* y tres cuasi-isótropos (un convencional, un convencional con *ply-custering* y un no-convencional).

La tenacidad para el segundo y tercer laminado no pudo ser obtenida ya que se produjo deslaminación durante los ensayos. Por su parte, se obtuvo la tenacidad a la fractura para el primer cuasi-isótropo y el *cross-ply*, resultando similitudes en el comportamiento ante las condiciones higrotérmicas: con el aumento de humedad, la tenacidad es un 8.77% menor para el laminado cuasi-isótropo y 2.48% para el *cross-ply*, mientras que con la combinación de humedad y temperatura aumenta un 58.5% para el cuasi-isótropo y un 23.24% para el *cross-ply*.

PALABRAS CLAVE: Efectos higrotérmicos, tenacidad de la fractura, interfase.

1. INTRODUCCIÓN

Las propiedades de los materiales heterogéneos son determinadas por las características de sus componentes, la composición, la disposición y las interacciones interfaciales, lo cual supone fallos complejos producidos por la combinación de diversos modos de daño, como la deslaminación, rotura de la matriz, separación entre componentes y la rotura de la fibra.

Los agentes externos, tales como la humedad y la temperatura, afectan considerablemente en esta combinación de fallo del material. Por ello, es importante realizar un estudio de los efectos higrotérmicos en la tenacidad de la fractura intra y translaminar. Se entende como fractura intralaminar aquélla que resulta de la rotura a través del laminado; y la fractura translaminar será un caso particular de la fractura intralaminar en la que el plano de fractura es perpendicular a las fibras, por lo que



predominará el fallo de la fibra a tracción/compresión.

Para este tipo de ensayos, recientemente *Catalanotti et al.* [1] propusieron el cálculo de la tenacidad de la fractura intralaminar en modo I por medio de ensayos a tracción de probetas *Double Edge Notched* (DEN-T). El método se basa en la identificación de la ley de tamaño para la obtención de la curva de resistencia, i.e. curva-R [2].

2. ENSAYOS EXPERIMENTALES

Se han realizado ensayos experimentales DEN-T con diversos acondicionamientos. Dichos ensayos se han llevado a cabo para cuatro secuencias de apilamiento del material T800S/M21:

- un cross-ply: L3-CP [90/0]_{4s};
- tres laminados cuasi-isótropos:
 - convencional L1-QI [(90/45/0/-45)₃]_s;
 - convencional L2-QI [90₃/45₃/0₃/-45₃]_s;
 - no-convencional L4-QI [90/-45/75/-60/60/-75/-30/-15/0/15/30/45] s.

Los laminados cuasi-isótropos fueron elegidos de forma que tienen la misma rigidez en el plano, siendo la principal diferencia la existencia de *ply-clustering* (L2-QI) y de distintos ángulos entre capas de cada laminado (Tabla 1).

Tabla 1. Augulos entre capas de los laminados cuasi-isotropos													
Laminada	Posición capa												
Lammado	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13-24
L1-QI	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	simétrico
L2-QI	-	-	45	-	-	45	-	-	45	-	-	-	simétrico
L4-QI	45	60	45	60	45	45	15	15	15	15	15	-	simétrico

Tabla 1. Ángulos entre capas de los laminados cuasi-isótropos

Para poder calcular la curva-R por medio de leyes de efecto de tamaño, se han considerado 5 anchos de probeta con la misma relación entre grieta y ancho de probeta, tal y como se indica en la Tabla 2.

Tabla 2. Geometria de las probetas (dimensiones en min)						
Nombre	Ancho de la	Longitud de grieta	Longitud de la			
según tamaño	probeta: 2w	inicial: a ₀	probeta: L			
А	15	4.5	250			
В	20	6.0	250			
С	25	7.5	250			
D	30	9.0	250			
E	35	10.5	250			

Tabla 2. Geometría de las probetas (dimensiones en mm)



2.1 Acondicionamiento higrotérmico

Un 85% de HR y una temperatura de 120°C son considerados como condiciones extremas, por lo que se han establecido los siguientes acondicionamientos:

- 'as-received' y 'room-temperature': AR/RT.
- 85% humedad relativa (HR) y RT: WET/RT. _
- 85% HR y 120°C: WET/HOT. _

2.2 Ensavos a tracción. Propiedades elásticas.

Tres ensayos a tracción para cada tipo de acondicionamiento y tamaño se han llevado a cabo para obtener las propiedades elásticas de cada laminado. Los valores obtenidos se resumen en la Tabla 3

abla 5. Propiedades elasticas de los laminados						
	Referencia	E ₁₁ (GPa)	υ_{12}	$G_{12}(GPa)$		
AR/RT	L1-QI	55.366	0.315	21.55		
	L2-QI	53.662	0.305	21.55		
	L3-CP	79.194	0.041	4.2		
	L4-QI	51.4	0.3	21.55		
WET/RT	L1-QI	55.7	0.3337	21.55		
	L2-QI	54.306	0.331	21.55		
	L3-CP	80.438	0.036	4.2		
	L4-QI	54	0.34	21.55		
WET/HOT	L1-QI	53.293	0.334	21.55		
	L2-QI	52.216	0.328	21.55		
	L3-CP	80.567	0.04	4.2		
	L4-QI	51.2	0.33	21.55		

3. RESULTADOS

Los resultados de los ensayos DEN-T son mostrados en la Figura 1 para cada uno de los laminados. Inicialmente podemos apreciar para los laminados L1-QI y L3-CP (Figura la y Figura 1b) una disminución de la resistencia última conforme aumenta el tamaño de la probeta. Esto se traduce en un aumento de la fragilidad del material, lo cual cumpliría la base del fenómeno conocido como 'efecto de tamaño'. Además, para estos dos laminados, se muestra una relación entre los distintos acondicionamientos.

Por otro lado, para los laminados L2-QI y L4-QI (Figura 1c y Figura 1d) las resistencias últimas no muestran dicha pauta. Esto es debido a que en dichos laminados se produce una deslaminación durante el ensayo, alterando el modo de fallo. Por tanto, no es posible obtener la tenacidad intralaminar para ambos laminados por medio del ensavo DEN-T.





Fig. 1. σ_u para cada acondicionamiento, laminado y tamaño de probeta: (a) laminado L1, (b) laminado L2, (c) laminado L3 y (d) laminado L4

De acuerdo al procedimiento establecido por *Catalanotti et al.* [1] y *Bažant y Planas* [2], las leyes de efecto de tamaño que mejor se ajustan para los laminados L1 y L3 son la regresión lineal tipo II ($\frac{1}{w\sigma_i^2} = Aw + C$), mostradas en la Figura 2.



Fig. 2. Leyes de efecto de tamaño para cada acondicionamiento para los laminados L1 (a) y L3 (b).


Los resultados de la curva-R son mostrados en las Figuras 3 y 4 para los laminados L1-QI y L3-CP, respectivamente. En la Tabla 4 se muestran los valores de la tenacidad de fractura (R_{ss}) y de la longitud de zona cohesiva (l_{FPZ}) para cada caso. Debido a que en el laminado L3-CP las capas a 90° apenas contribuyen en las resistencias calculadas, dichas resultados se pueden atribuir únicamente a las capas a 0°, por lo que la tenacidad translaminar sería prácticamente dos veces la obtenida para el laminado [3], según se indica en la Tabla 4.



Fig. 4. Curva-R para el laminado L3.



Tabla 4. Parámetros de la curva-R								
	Association	Fractura ir	ntralaminar	Fractura translaminar				
Laminado	Acondicionami	(laminado)		(capas	s a 0°)			
	ento	$R_{ss}(kJ/m^2)$	l_{FPZ} (mm)	$R_{ss}(kJ/m^2)$	l_{FPZ} (mm)			
	AR/RT	245.69	7.88	-	-			
L1-QI	WET/RT	224.14	8.14	-	-			
	WET/HOT	389.42	9.30	-	-			
	AR/RT	257.33	3.88	514.66	3.88			
L3-CP	WET/RT	250.95	4.09	501.9	4.09			
	WET/HOT	317.14	4.39	634.28	4.39			

3. CONCLUSIONES

Ensayos DEN-T han sido realizados con distintas condiciones higrotérmicas para laminados cuasi-isótropos y *cross-ply*.

Para los laminados que presentan *ply-clustering* (L2-QI), las muestras deslaminaron durante el ensayo por lo que no se pudo calcular la tenacidad de fractura por este método. A su vez, el laminado L4-QI también deslaminó. En este caso, aunque no tenga una disposición de *ply-clustering*, su núcleo (capas #7 a #18) adopta un comportamiento similar, provocando deslaminación entre las capas 7-8 y 18-19.

Por otro lado, si observamos las curva-R obtenidas para los laminados L1-QI y L3-CP, hay una relación para los acondicionamientos, siendo R_{ss} ligeramente inferior (8.77% para L1-QI y 2.48% para L3-CP) cuando es incluida la humedad y aumentando considerablemente con la combinación de humedad y temperatura (58.5% para L1-QI y 23.24% para L3-CP), mientras que la I_{FPZ} aumenta un 3.30% para L1-QI y 5.41% para L3-CP con la humedad y un 18.02% para L1-QI y 13.14% para L3-CP con humedad y temperatura.

AGRADECIMIENTOS

Este estudio ha sido financiado por el Ministerio de Economía y Competitividad mediante el proyecto MAT2013-46749-R y mediante la beca predoctoral BES-2010-042387 otorgada al primer autor.

REFERENCIAS

- CATALANOTTI G, ARTEIRO A, HAYATI M, CAMANHO P. Determination of the mode I crack resistance curve of polymer composites using the size-effect law. *Engineering Fracture Mechanics* 2014;118(0):49 – 65.
- 2. BAZANT Z.P., PLANAS J. Fracture and size effect in concrete and other quasibrittle materials. *CRC Press; 1998*.
- 3. PINHO ST, ROBINSON P, IANNUCCI L. Fracture toughness of the tensile and compressive fibre failure modes in laminated composites. *Composites Science and Technology* 2006;66(13):2069–79.



Comparación experimental de la tenacidad a fractura transversal de laminados unidireccionales correspondientes al crecimiento longitudinal o transversal de grietas

 F. Cepero¹, I.G. García^{1,2}, J. Justo¹, V. Mantič¹, F. París¹, A. Barroso¹
 ^a Grupo de Elasticidad y Resistencia de Materiales, Escuela Técnica Superior de Ingeniería, Universidad de Sevilla, España.
 ^b Departamento de Ingeniería Mecánica y Diseño Industrial, Escuela Superior de Ingeniería, Universidad de Cádiz, España.

RESUMEN

El objetivo del trabajo es determinar y comparar, en laminados unidireccionales, las tenacidades a fractura transversal correspondientes a dos direcciones de crecimiento de grieta, paralela (G_{Icpar}) y perpendicular (G_{Icperp}) a las fibras. Con este propósito, se han diseñado y fabricado dos tipos de probetas para el ensayo de flexión a tres y cuatro puntos, con dimensiones iguales pero con distintas orientaciones de fibras con respecto a la grieta inicial. La principal dificultad encontrada durante la fabricación ha sido la generación de grietas. En este artículo se describen las diferentes técnicas implementadas para la generación de las grietas y los problemas encontrados. Los resultados muestran que los valores de la tenacidad para ambas direcciones de propagación son cercanos, detectándose un valor ligeramente más alto cuando la dirección de propagación es paralela a la fibra.

PALABRAS CLAVE: Tenacidad a fractura transversal, laminados unidireccionales.

1. INTRODUCCIÓN

La tenacidad a fractura transversal es una magnitud clave para comprender y poder predecir el fallo de las capas transversales en laminados de fibra de carbono. Sin embargo, el método experimental usado para la medida de esta magnitud, recogido en documentos como [1], sólo permite medir la tenacidad correspondiente a la hipótesis de que la dirección de crecimiento de la grieta es paralela al eje de la fibra, asumiendo que la tenacidad a fractura transversal con crecimientos de grieta perpendiculares a la dirección de las fibras presenta un valor similar.

Sin embargo, ante la falta de evidencias físicas, no se puede afirmar si se está realizando una aproximación razonable de esta magnitud. En la práctica, este desconocimiento se traduce en una fuente de incertidumbre para todo modelo que pretenda, utilizando esta propiedad, predecir la fractura de este tipo de materiales.



El presente trabajo, propone un método experimental para calcular y comparar G_{Icpar} y G_{Icperp} basándose en los resultados obtenidos anteriormente en [2]. En particular, se describen los procedimientos de fabricación, ensayo de probetas y obtención de los datos buscados. Finalmente se muestran las conclusiones obtenidas de este trabajo.

2. FABRICACIÓN DE PROBETAS, ENSAYOS Y RESULTADOS OBTENIDOS

Con el fin de poder utilizar la misma geometría de probeta para obtener las dos tenacidades a la fractura que se desean comparar se propone el ensayo de flexión de 3 o 4 puntos. En la figura 1, se puede observar un esquema del ensayo que se ha realizado para las dos probetas que se estudian en este trabajo. Las dimensiones de las probetas son de 10 mm de espesor, 19 mm de altura, y 150 mm de longitud. La relación entre altura y espesor se escoge de acuerdo a las recomendaciones recogidas en [3]. Las pregrietas, tienen una longitud de 10 mm. Todas las probetas se fabrican usando el material Hexcel® AS4-8852. Se realizan 3 series de ensayos que se detallan a continuación.



Fig. 1. Probetas con distintas direcciones de fibra con respecto al crecimiento de grieta: (a) crecimiento perpendicular a la dirección de fibra, (b) crecimiento paralelo a la dirección de fibra

2.1 Fabricación y ensayos de las probetas de la serie 1

Con vistas a verificar la funcionalidad de la técnica de generación de la grieta se fabrican inicialmente dos probetas con crecimiento paralelo a la dirección de fibra, denominadas en adelante serie 1. La grieta se genera a partir de la introducción de una cuchilla cubierta de una capa de nylon. La figura 2 ilustra el laminado antes de ser fabricado, con las cuchillas en posición.



Fig. 2. Laminado con fibras paralelas a la grieta de la serie 1

Una vez realizado el laminado, se introduce en el autoclave, y se somete al ciclo de curado recomendado por el fabricante. Posteriormente, se procede al proceso de corte de las probetas del laminado, para obtener las dos probetas de este laminado. Tras la fabricación, se observa que se produce una ligera inclinación de la grieta a lo largo del



espesor de la probeta. Finalmente, se ensayan estas probetas en un ensayo de flexión a cuatro puntos con distancias entre los rodillos inferiores de 120 mm y entre los superiores de 30 mm.

2.2 Fabricación y ensayos de las probetas de la serie 2

Una vez probada como satisfactoria la técnica utilizada en la serie 1, se decide realizar una serie con mayor número de probetas de los dos tipos que se quieren ensayar.

Para la evaluación de la tenacidad transversal con dirección de propagación paralela a la dirección de la fibra (Laminado paralelo), se han realizado 4 laminados iguales al fabricado en la serie 1, con 56 láminas y dimensiones de 170x70 mm cada uno. Las fibras siguen la dirección del lado corto del laminado, introduciendo dos pregrietas en sus bordes en la mitad de su lado largo. De esta forma se obtienen 8 probetas.

Para la evaluación de la tenacidad transversal con dirección de propagación perpendicular a la dirección de la fibra (Laminado perpendicular), se fabrica un laminado que dispone de 105 láminas de dimensiones de 170x100 mm. Las fibras siguen el sentido del lado corto y se realiza la pregrieta insertando, al igual que en el caso anterior siguiendo la dirección de fibra en la mitad del laminado obteniendo 8 probetas de este laminado.

Tras el proceso de curado y recanteado se observa, de nuevo, una ligera inclinación de la grieta. Estas probetas son ensayadas a 3 y 4 puntos. Las probetas con fibras paralelas a la dirección de propagación de la grieta tienen una inclinación de grieta grande en el espesor y hace que los ensayos tengan propagación de grieta inestable, tanto si la flexión es en 3 o 4 puntos.

Para las probetas con fibras perpendiculares a la grieta, los ensayos realizados han sido de flexión a tres puntos, con una distancia de separación de los rodillos inferiores de 100 mm. La figura 3 muestra imágenes de los laminados y ensayos realizados.



Fig. 3. Fabricación y ensayo de probetas de la serie 2: (a) laminados serie 2, (b) ensayo de la probeta 3 con fibras perpendiculares a la propagación de la grieta

2.3 Fabricación y ensayos de las probetas de la serie 3

En esta ocasión, para fabricar las probetas con fibra en la misma dirección de la grieta (Laminado paralelo), se han realizado cuatro laminados, con las mismas dimensiones y de la misma forma que en la serie 2, con la salvedad de que ahora se han utilizado útiles



que impidan la inclinación en las pregrietas. Estos útiles son perfiles rectangulares de aluminio con una ranura en su zona central, donde se aloja la cuchilla que posteriormente genera la pregrieta, introduciendo las cuchillas de la misma forma que en los laminados de este tipo de la serie 2.

En cuanto a los laminados para fabricar las probetas con fibras perpendiculares a la dirección de propagación de la grieta (Laminado perpendicular), se han realizado dos laminados de 105 láminas y dimensiones 170x70 mm cada uno. La cuchilla se introduce a una profundidad de 10 mm siguiendo la dirección de la fibra en la sección central del laminado y en sus bordes se fijan a unos perfiles rectangulares de aluminio, ver figura 4.



Los útiles que se emplean para realizar las pregrietas en los laminados son distintos para cada tipo de laminado. En el laminado paralelo se usan dos útiles en los bordes de lado largo, de forma que introduce la cuchilla en la mitad de este lado.

Para los laminados perpendiculares, el útil tiene una cuchilla que recorre la sección central del laminado y en sus bordes hay dos perfiles de aluminio que alojan a la cuchilla en una ranura. En la figura 5 se pueden observar ambos útiles.





(a) (b) Fig. 5. Útiles de aluminio de la serie 3: (a) útil del laminado perpendicular, (b) útil del laminado paralelo.

De estos laminados se obtienen 9 probetas con fibras perpendiculares a la grieta y 7 probetas con fibras paralelas a la grieta. Estas probetas se ensayan a flexión en tres puntos, con distancia entre rodillos de 120 mm para las probetas con fibras paralelas a la grieta y 100 mm para las probetas con fibras perpendiculares a la grieta.

Todos los ensayos se realizaron con velocidad de mordaza de 0,2 mm/min, hasta que la



grieta avanza varios milímetros de forma inestable. Una vez detectado este crecimiento, se descarga a 0,5 mm/min y se vuelve a cargar a 0.2 mm/min avanzando la grieta de forma estable hasta la rotura, observándose *bridging* durante los ensayos. En la figura 6 se muestra un ejemplo de un ensayo con estas probetas.





Fig. 6. Ensayo de la probeta 4 con fibras paralelas a la propagación de la grieta de la serie 3: (a) foto del ensayo, (b) registros de fuerza-desplazamientos obtenidos en el ensayo

3. RESULTADOS DE GIcpar y GIcperp EN LAS DISTINTAS SERIES

Para calcular la tenacidad a fractura transversal en estos dos tipos de probetas se calcula la energía disipada cuando la grieta crece de forma estable. Este valor se obtiene a partir del área encerrada en la gráfica de fuerza-desplazamiento desde que la grieta empieza a crecer de forma estable hasta 1 mm antes de su rotura. Posteriormente, se divide entre la nueva superfície de grieta creada. Las tablas 1 y 2 muestran los resultados obtenidos.

	$G_{Icpar}(J/m^2)$						
Ser	rie 1		Serie 3				
Probeta 1	Probeta 2	Probeta 3	Probeta 4	Probeta 7	Media		
514,23	551,52	596,72	577,78	511,47	550,34		

Tabla 1. Valores obtenidos en las series 1 y 3 de G_{Iepar}

$G_{\text{Lenern}}(J/m^2)$	Serie 2	Serie 3
Probeta 1	503,75	395,29
Probeta 2	521,00	368,45
Probeta 3	517,63	-
Probeta 4	525,86	405,91
Probeta 5	-	428,68
Probeta 6	-	425,02
Probeta 7	-	387,75
Media	517,06	401,85

Tabla 2. Valores obtenidos en las series 2 y 3 de G_{Icperp.}

Para calcular G_{Icpar} , se obtienen las medidas de dos probetas de la serie 1, estos ensayos fueron con un ensayo de flexión a cuatro puntos y tres medidas más de la serie 3 con ensayos de flexión a tres puntos, obteniendo una media de **550,34 J/m²**. El intervalo de confianza (IC) es [517,20; 583,49] y su coeficiente de variación (CV) de 6,87%.



En cuanto a G_{Icperp} , de la serie 2 se obtienen cuatro medidas con una media de **517,06** J/m², su IC es [507,76; 526,36] y un CV de 1,84%. De la serie 3 se obtienen seis medidas con una media de **401,85** J/m², su IC es [383,50; 420,20] y su CV es 5,71%, todos estos ensayos han sido de flexión a tres puntos. Se observa CV_s inferiores al 10% e IC_s bastante próximos que indican que las medidas tomadas son bastante homogéneas.

Los resultados de G_{Icpar} son superiores a los valores de G_{Icperp} obtenidos en las distintas series, para las probetas de la serie 2 son un 6,44% superiores y para las probetas de la serie 3, un 36,95% superiores. Esta diferencia se debe a que las probetas de la serie 2 tienen una inclinación a lo largo del espesor indeseada.

4. CONCLUSIONES

En este trabajo se han realizado ensayos para comparar la tenacidad a fractura intralaminar en materiales compuestos cuando el crecimiento de la grieta es paralelo y perpendicular a las fibras. Se han ensayado tres series distintas de probetas utilizando diferentes técnicas para la generación de la grieta inicial.

Se obtienen dos valores apreciablemente distintos de G_{Icperp} , uno para cada una de las dos series de probetas fabricadas con propagación de grieta perpendicular a la fibra, por diferencias en la fabricación de las probetas seguidas en las distintas series. El resultado obtenido de G_{Icpar} , es siempre superior a los dos obtenidos de G_{Icperp} . Esto se puede deber a fenómenos macroscópicos como el bridging observado en ambos tipos de probetas que deberán ser revisados en futuros ensayos. Por otra parte, un análisis microestructural de la propagación de la grieta en ambos casos permitiría evaluar la influencia de la microestructura en esta diferencia.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue financiado por el Ministerio de Educación (FPU 2009/3968), el Ministerio de Ciencia e Innovación (Proyecto MAT2009-14022), el Ministerio de Economía y Competitividad y el Fondo Europeo de Desarrollo Regional (Proyecto MAT2012-37387), la Junta de Andalucía y el Fondo Social Europeo (Proyecto P08-TEP-4051).

REFERENCIAS

- 1. International Series. Fibre-reinforced plastic composites-Determination of mode I interlaminar fracture toughness, G_{1c}, for unidirectionally reinforced materials, ISO 15024; 2001.
- CEPERO, F., GARCÍA, I.G., JUSTO, J., MANTIČ, V. Experimental comparison between the transverse fracture toughness of a unidirectional laminate corresponding to either longitudinal or transverse crack growth (2014) 16th European Conference on Composite Materials, ECCM 2014.
- 3. GARG A. Intralaminar and interlaminar fracture in graphite/epoxy laminates. *Engineering Fracture Mechanics*; 23(4) 1986: 719-733.



Estudio experimental de placas preconformadas en postpandeo

R. Roig, J. Justo, A. Blázquez y F. París Grupo de Elasticidad y Resistencia de Materiales, E.T.S. de Ingeniería, Universidad de Sevilla, España.

RESUMEN

El pandeo de placas y láminas no necesariamente está asociado al colapso, que en ocasiones se produce para una carga que es varias veces superior. No obstante, aprovechar esta capacidad postpandeo no es fácil, siendo el principal inconveniente la extremada sensibilidad del problema ante imperfecciones de la geometría y las condiciones de sustentación y de cargas. En este trabajo se muestran los primeros resultados de un análisis de la evolución en postpandeo de placas de material compuesto en las que, intencionadamente, se han introducido imperfecciones iniciales.

PALABRAS CLAVE: Placas, pandeo, postpandeo.

1. INTRODUCCIÓN

Al contrario que las barras, las placas y láminas no pierden completamente la capacidad portante al alcanzar la carga de pandeo [1-4]; por ello dicha carga no necesariamente implica el colapso de la estructura. Este aspecto es especialmente interesante en el caso de paneles rigidizados, en los que el colapso del componente viene definido por la aparición de inestabilidades globales asociadas al pandeo de los rigidizadores y/o la aparición de despegues y delaminaciones [5,6]. En estos casos, el pandeo local de la piel entre dos larguerillos y dos cuadernas (en el caso del fuselaje de un avión) afecta relativamente poco a la capacidad portante del panel completo, pero puede promover la aparición de despegues entre la piel y los rigidizadores [7]. Es fácil comprender que la predicción de estos despegues es fundamental para garantizar la seguridad.

La principal dificultad con la que se encuentran los diseñadores/investigadores al predecir el comportamiento en postpandeo de los paneles es la extremada sensibilidad que presentan ante imperfecciones no controladas de la geometría, condiciones de sustentación y cargas [8,9]. Para predecir la evolución de un panel se utiliza, en la gran mayoría de los casos, el MEF; siendo habitual introducir las imperfecciones iniciales mediante una combinación de los modos de pandeo, en la que los coeficientes se ajustan mediante algún procedimiento a las medidas de una nube de puntos [9]. Es obvio que este procedimiento puede ser válido para un panel determinado, pero impracticable para un lote, teóricamente iguales pero diferentes en realidad. La predicción del comportamiento se convierte en un problema individualizado y hace cuestionable su aplicación en la fase de diseño.



Centrando la atención únicamente en los aspectos geométricos, parece razonable suponer que no sean necesarios modos altos en el ajuste y que si alguno de los coeficientes es muy superior al resto, la influencia de ese término sea mayor. Partiendo de esta idea, en este trabajo se presentan los primeros resultados de un análisis de placas de material compuesto preconformadas sometidas a compresión en régimen de postpandeo. Una idea parecida, con el objetivo de aumentar la capacidad portante de láminas cilíndricas, ha sido publicada recientemente [10].

2. ANÁLISIS PREVIOS

Se optó por analizar placas por facilidad en la fabricación y por la posibilidad de emplear métodos analíticos para predecir su comportamiento [1,2,4]. No obstante, las condiciones de estos procedimientos (placa homogénea ortótropa en ejes xy, simplemente apoyada, en la que los lados están obligados a desplazarse paralelos a sí mismos) no son fáciles de reproducir en la práctica; por ello se decidió utilizar condiciones de bordes apoyados con los desplazamientos en el plano impedidos.

Se diseñaron placas de 200×200 mm²; 3 laminados distintos, todos con 12 láminas de 0.13 mm de espesor cada una: $[0_{12}]$, $[90_{12}]$ y $[45,-45,0,45,-45,90]_s$, que se denominarán S1, S2 y S3 respectivamente; y con el material AS4/8552, de propiedades mecánicas: $E_{11} = 128.061$ GPa, $E_{22} = 9.79$ GPa, $v_{12} = 0.335$, $G_{12} = 5.722$ GPa.

La Tabla 1 muestra las cargas y modos de pandeo para dos condiciones de contorno: (1) las descritas en [1,2,4], y (2) $u_z(\pm X/2,y) = u_z(x, \pm Y/2) = 0$, $u_x(\pm X/2,y) = 0$, $u_y(x, \pm Y/2) = \pm \delta/2$, siendo $\delta < 0$. Los modos de pandeo se describen por una pareja, (m,n), que indican el número de semiondas en las direcciones de la carga, y, y perpendicular, x, respectivamente. Se han sombreado los casos en los que los modos varían entre una y otra condición de contorno.

Com	Cuc	1	2	3	4	3	0	/	0
	(1)	2.79	6.48	9.19	11.15	15.96	18.80	20.03	21.67
C 1	(1)	(1,1)	(1,2)	(2,1)	(2,2)	(2,3)	(1,3)	(3,1)	(3,2)
51	(2)	2.72	5.91	9.08	10.83	15.06	15.46	19.72	21.17
	(2)	(1,1)	(1,2)	(2,1)	(2,2)	(2,3)	(1,3)	(3,1)	(3,2)
	(1)	1.62	2.09	2.79	3.06	4.40	6.07	6.48	7.08
62	(1)	(2,1)	(3,1)	(1,1)	(4,1)	(5,1)	(6,1)	(4,2)	(5,2)
52	(2)	1.49	2.01	2.08	2.99	4.32	5.94	5.98	6.14
	(2)	(2,1)	(3,1)	(1,1)	(4,1)	(5,1)	(4,2)	(6,1)	(3,2)
	(1)	4.03	5.95	10.09	16.02	16.13	18.50	23.67	23.80
62	(1)	(1,1)	(2,1)	(3,1)	(4,1)	(2,2)	(3,2)	(5,1)	(4,2)
55	(2)	2.98	5.89	7.99	10.38	11.92	15.49	16.00	17.57
	(2)	(1,1)	(2,1)	(1,2)	(3,1)	(2,2)	(1,3)	(4,1)	(3,2)

Tabla 1. Cargas de pandeo en kN y modos (*m*,*n*) para la placa ideal

Dado que S1, S2 y S3 son diferentes, no es fácil comparar los resultados entre ellos; no obstante, puede comprobarse que cuanto mayor es el v_{xy} equivalente de la placa



(0.023758 para S1, 0.335 para S2 y 0.4255 para S3), mayor es la diferencia entre las cargas críticas correspondientes a las condiciones (1) y (2) de la Tabla 1 (2.5% para S1, 8.0% para S2 y 26.1% para S3); pues (para la misma carga aplicada) mayores son las tensiones que aparecen para impedir el alargamiento perpendicular a la carga. Por ser estas tensiones de compresión, las cargas para (2) resultan menores que para (1).

3. DISEÑO DE LA PREFORMA

Se seleccionó una imperfección geométrica que se corresponde con los modos de pandeo obtenidos en [1,2,4]:

$$z = Z \operatorname{sen}\left(n \,\pi\left(\frac{x}{X} + \frac{1}{2}\right)\right) \operatorname{sen}\left(m \,\pi\left(\frac{y}{Y} + \frac{1}{2}\right)\right) \tag{1}$$

siendo: z la coordenada perpendicular al plano de la placa ideal para el punto x, y (el origen se sitúa en el centro de la placa); Z la amplitud de la perturbación; X e Y las dimensiones de la placa y n y m el número de semiondas en las direcciones x e y respectivamente.

Se eligieron tres semiondas en una dirección, una semionda en la otra y Z = 2 mm (ligeramente superior al espesor de la placa). Cambiando la orientación respecto de la dirección de la carga se obtienen dos perturbaciones, que se corresponden a los modos remarcados en Tabla 1: (m,n) = (3,1) ó (m,n) = (1,3). Nótese que las cargas de pandeo correspondientes a estos casos resultan superiores a las críticas (en algunos casos muy superiores), y que se trata de una preforma que es simétrica respecto de la Figura 1. Los dos primeros caracteres hacen referencia al laminado (S1, S2 o S3) y los tres últimos a la preforma (W31 = 3 semiondas en y y 1 en x; W13 = 1 semionda en y 3 en x). La carga se aplica en la dirección y.



Fig. 1. Configuraciones consideradas.

Para fabricar las probetas se mecanizó un molde de aluminio con una fresadora CNC TEC-CAM 3000 (del taller de prototipado *FabLab* situado en la E.T.S. de Arquitectura de Sevilla) con la preforma definida por la ecuación (1), con (m,n) = (3,1) y H = 2 mm.

4. ANÁLISIS DE PANDEO DE LAS PROBETAS PRECONFORMADAS

La Tabla 2 resume las cargas y modos de pandeo obtenidas con Abaqus para las



configuraciones de placas de la Figura 1. Los modos señalados con (-,-) no son asimilables a semiondas en dos direcciones.

Conf	1	2	3	4	5	6	7	8
C1W21	7.91	14.08	16.44	17.59	22.43	26.02	26.29	30.87
51W51	(1,1)	(2,1)	(2,2)	(1,2)	(3,1)	(-,-)	(-,-)	(-,-)
C1W12	14.71	15.72	19.04	22.79	23.68	30.52	34.63	36.55
51W15	(1,1)	(2,1)	(2,2)	(1,2)	(3,1)	(1,2)	(3,3)	(4,1)
S2W21	6.17	7.97	9.11	9.43	9.52	9.93	10.54	10.67
52 W 51	(4,1)	(5,1)	(5,2)	(4,2)	(6,1)	(6,2)	(7,1)	(7,2)
\$2W12	3.46	3.59	6.12	7.19	8.91	9.25	9.29	10.41
52 W 15	(1,1)	(2,1)	(3,1)	(4,1)	(5,1)	(-,-)	(-,-)	(-,-)
\$2W21	11.30	13.45	22.19	22.62	25.52	25.99	30.80	31.56
55 W 51	(1,1)	(2,1)	(3,1)	(4,2)	(-,-)	(-,-)	(-,-)	(-,-)
\$2W12	9.38	15.98	22.07	24.96	29.11	29.63	35.36	39.13
55 W 15	(1,1)	(2,1)	(1,2)	(3,1)	(3,2)	(4,1)	(5,1)	(-,-)

Tabla 2. Cargas de pandeo en kN y modos (m,n) para la placa preconformada

Resulta destacable el incremento obtenido en las cargas críticas, que varían entre 2.32 (para S2W13) y 5.41 (para S1W13) veces las correspondientes a la placa ideal. Ello induce a pensar que para niveles de carga por debajo de éstas, las imperfecciones no introducidas intencionadamente (y que son debidas a numerosos factores difíciles de controlar) tengan poca influencia en la evolución de las placas preconformadas, mientras que pudieran resultar determinantes en las placas ideales, [9].

5. DESCRIPCIÓN DE LOS ENSAYOS

Con la intención de reproducir las condiciones de contorno apoyadas, se diseñó y fabricó el utillaje de la Figura 2, en la que se muestra el dispositivo montado en la máquina de ensayos y con un panel preparado.



Fig. 2. Dispositivo y probeta montados en la máquina de ensayos.

Básicamente, consiste en un marco en el que se han realizado canaladuras en forma de



V para soportar la placa. La parte superior está formada por una pieza móvil que desliza entre los montantes. Una horquilla colocada en la parte superior hace que los montantes permanezcan paralelos entre sí. Para medir los desplazamientos del ensayo se utilizó el sistema *Aramis* de análisis óptico de deformación 3D (el sistema requiere una nube de puntos en la zona de medida, de ahí el aspecto de la probeta en la Figura 2). Para medir la carga aplicada se utilizó la célula de carga de la máquina de ensayos.

Inicialmente, se centraba el dispositivo en la máquina manualmente, de forma que la compresión fuera uniforme. La carga se aplicó de forma monótona hasta que se detectó algún evento que pudiera corresponderse con el fallo de la placa.

5. RESULTADOS

Por razones de espacio, solo se muestran algunas imágenes para la probeta S2W31, que es con la que mejor ajuste se obtiene entre las predicciones numéricas y las medidas experimentales, Figura 3. Las imágenes de *Aramis* se han proyectado sobre una fotografía de la probeta. Debido a las condiciones del ensayo, en las imágenes de *Aramis* aparecen algunas zonas de sombra.



Fig. 3. Resultados para la placa S2W31.

También se obtiene un ajuste satisfactorio para la configuración S3W31, pero los resultados numéricos para el resto de los paneles no se ajustan a las evoluciones reales. En el caso de la configuración S1W31 (la primera que se ensayó) no se consiguió un correcto centrado de la carga y su efecto quedaba claramente reflejado en las imágenes de *Aramis*, por lo que en los siguientes ensayos se puso especial cuidado en ese aspecto. Las configuraciones S1W13, S2W13 y S3W13, seguían una evolución con m = n = 1, que no coincide con los resultados numéricos, pero se ajustan al primer modo (ver Tabla 2), ello podría ser consecuencia del efecto de imperfecciones geométricas no controladas. En cualquier caso, durante la realización de los ensayos también se puso de manifiesto la dificultad de reproducir adecuadamente las condiciones de contorno de apoyo simple, detectándose en ocasiones movimientos no deseables cerca de los bordes.



6. CONCLUSIONES

Se han presentado los primeros resultados de un análisis sobre placas en las que, intencionadamente, se han introducido imperfecciones (del orden del espesor) que separan la placa de su plano con la intención de eliminar la incertidumbre sobre la evolución en postpandeo de estos elementos motivada por la geometría real de la placa.

Aunque, en algunos casos, la comparación con resultados experimentales es esperanzadora, en general se debe replantear el ensayo de forma que las condiciones de contorno sean más fáciles de reproducir. Además, es conveniente conocer la geometría real de las placas con el fin de cuantificar el nivel relativo entre las imperfecciones intencionadas y no-intencionadas y ser capaz de justificar posibles desviaciones.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen la colaboración de: el Laboratorio de prototipado *FabLab* (Univ. Sevilla); D. Antonio Cañas (LERM, ETSI Sevilla); D. Rafael Cabrera (TEAMS) y la financiación de los proyectos: TEP-7093 (Junta de Andalucía), y DPI2012-37187 (Ministerio de Economía y Competitividad, España).

REFERENCIAS

- 1. STEIN, M. (1959) *Loads and deformations of buckled rectangular plates. NASA TR-R-40*, NASA Langley Research Center, Hampton, Va.
- 2. CHANDRA, R. Y RAJU, B.B. (1973) Postbuckling analysis of rectangular orthotropic plates. Int. J. Mech. Sci. 15, pp. 81-97.
- 3. CHIA, C.Y. (1988). Geometrically nonlinear behavior of composite plates: A review. Appl. Mech. Rev. 41, pp. 439-450.
- 4. BLÁZQUEZ, A. Y PICÓN, R. (2010) Analytical and numerical models of postbuckling of orthotropic symmetric plates. J. Eng. Mech. 136, pp. 1299-1308.
- 5. STEVENS, K.A, RICCI, R. Y DAVIES, G.A.O. (1995) Buckling and postbuckling of composite structures. *Composites 26, pp. 189-199.*
- 6. ZIMMERMANN, R, KLEIN, H. Y KLING, A. (2006) Buckling and postbuckling of stringer stiffened fibre composite curved panels Tests and computations. *Comp. Struct.* 73, pp. 150-161.
- YAP, J.W.H, SCOTT, M.L, THOMSON, R.S. Y HACHENBERG, D. (2002) The analysis of skin-to-stiffener debonding in composite aerospace structures. *Comp. Struct.* 57, pp. 425-435.
- 8. REINOSO, J, BLÁZQUEZ, A, PARÍS, F, CAÑAS, J. Y MELÉNDEZ, J.C. (2012) Postbuckling behaviour of a pressurized stiffened composite panel – Part I: Experimental study. *Comp. Struct. 94, pp. 1533-1543.*
- BLÁZQUEZ, A, REINOSO, J, PARÍS, F. Y CAÑAS, J. (2012) Postbuckling behaviour of a pressurized stiffened composite panel – Part II: Numerical analysis. Effect of the geometrical imperfections. *Comp. Struct.* 94, pp. 1544-1554.
- 10. NING, X. Y PELLEGRINO, S. (2015) Imperfection-insensitive axially loaded thin cylindrical shells. *Int. J. Solids Struct. 62, pp 39-51.*



Estudio de despegues entre fibra y matriz en un material compuesto usando una subrutina de usuario UMAT

A. Estefani, J. Reinoso, L. Távara

Grupo de Elasticidad y Resistencia de Materiales, Escuela Superior de Ingeniería, Universidad de Sevilla, España.

RESUMEN

En este trabajo se presenta un estudio numérico donde se caracteriza el inicio y crecimiento de los despegues producidos en las interfases entre fibra y matriz en un material compuesto (fibra de vidrio y matriz epoxi) sometido a cargas transversales. Se considera un problema con cien fibras embebidas en una matriz polimérica. Dicho dominio puede ser considerado como un volumen representativo de la distribución espacial de fibras en una porción de lámina unidireccional real. El objetivo es, por un lado, predecir las cargas de fallo (cargas críticas) para un grupo de fibras y, por otro, verificar el crecimiento de los despegues correspondientes a estas cargas críticas. Las cargas de fallo obtenidas para este problema simplificado permiten dilucidar algunos aspectos de la curva de fallo de un material compuesto real sometido a cargas transversales.

PALABRAS CLAVE: Grietas de interfase, Modelo de Interfase Elástico Lineal-Frágil, FEM, UMAT.

1. INTRODUCCIÓN

El despegue de la interfase fibra matriz constituye uno de los principales mecanismos de fallo micro-mecánico en los materiales compuestos, el cual puede afectar de forma sustancial al comportamiento macro-mecánico. El modelo numérico utilizado en este estudio hace uso del código de elementos finitos ABAQUS junto con el modelo de interfase débil (MIELF) que se incluye a través de una subrutina de usuario UMAT. El modelo tiene una ley de comportamiento elástica lineal–frágil para modo mixto de fractura que ha demostrado ser eficiente y representativo para el análisis y caracterización del comportamiento de la interfase entre fibra y matriz. Se implementa el modelo MIELF en el código de elementos finitos ABAQUS a través de la subrutina UMAT [7], la cual permite definir el comportamiento del material. La justificación de implementar el MIELF en un código comercial de FEM, es que geometrías complejas se pueden modelar más fácilmente que en BEM. Con este análisis se amplían, por tanto, los resultados obtenidos por los autores en trabajos previos en que se empleaba un problema con una y diez fibras usando el Método de los Elementos de Contorno [1,4].



2. MODELO DE INTERFASE ELÁSTICO LINEAL-FRÁGIL

En esta sección, se explica brevemente el MIELF y el criterio de fallo usado. Para información adicional ver [1,2]. La interfase es modelada como una distribución continua de muelles a lo largo de la interfase fibra-matriz. El comportamiento se describe por una lev elástica lineal frágil, que se escribe para un punto x como:

Interfase elástica lineal

$$\begin{cases} \sigma(x) = k_n \delta_n(x) & \delta_n(x) \le \delta_{nc}(\psi_{\sigma}(x)) \\ \tau(x) = k_t \delta_t(x) & |\delta_t(x)| \le \delta_{tc}(\psi_{\sigma}(x)) \end{cases}$$

$$\begin{cases} \sigma(x) = \begin{cases} 0 & \delta_n(x) > 0 \\ k_n \delta_n(x) & \delta_n(x) \le 0 \end{cases}$$

$$\tau(x) = 0 \end{cases}$$
(1)

0

Interfase rota

donde $\sigma(x) \neq \tau(x)$ son, respectivamente, las tensiones normales y tangenciales en una capa delgada de adhesivo. Los desplazamientos relativos normales y tangenciales están representados por $\delta_n(x)$ y $\delta_t(x)$. k_n y k_t son las rigideces normales y tangenciales de la distribución de muelles. Por consiguiente, el módulo de tracción "t" se define como $t(x) = (\sigma^2(x) + \tau^2(x))^{1/2}$.

El criterio de fallo para la interfase se puede expresar como t(x)
t_c($\psi_{\sigma}(x)$), donde $\psi_{\sigma}(x)$ es el ángulo que define la mixticidad a la fractura en un punto x de la interfase. Este ángulo viene definida por $\psi_{\sigma}(x) = \tau(x)/\sigma(x)$. En general, el módulo crítico de tracción depende de la posición a lo largo de la interfase. Este criterio está basado en un criterio energético, aunque finalmente se exprese como un criterio tensional. Una revisión detallada de la deducción de este modelo se puede encontrar en [1-3, 6].

3. MODELO MULTIFIBRA: 100 FIBRAS EMBEBEBIDAS EN MATRIZ FINITA

En esta sección se presentará el modelo multifibra de 100 fibras con matriz finita. El modelo se ha obtenido a través de una micrografía realizada a un laminado de fibra de carbono-epoxi, suponiendo que esta distribución de fibras se encuentra inmersa en una matriz de dimensiones tales que las distancias mínimas entre el borde de la matriz y la interfase sea como mínimo igual al radio de la fibra, 7.5 µm. En la Figura 1.a se muestra la micrografía donde se han tomado la distribución de las fibras.

En la Figura 1.b se muestra un esquema geométrico de esta sección con las dimensiones características principales. La interfase se ha modelado como una corona circular de radio interior 7.5 µm y de espesor 0.01 µm y con las características de Tensión crítica en el modo I (σ_c) de 90 MPa, Tenacidad a fractura de la interfase en modo I (G_{Ic}) de 2 Jm⁻², Factor de sensibilidad al modo de fractura (λ) de 0.25 y el ratio k_n/k_t de valor 4[1]. Las propiedades mecánicas de la matriz emularan al comportamiento del epoxi. Ver Tabla 1.

Tabla1. Propiedades	mecánicas de la	a fibra y	la matriz

Material	Coeficiente de Poisson	Modulo de Young
Matriz	$v_{\rm m} = 0.33$	$E_m = 2.79GPa$
Fibra	$v_{\rm f} = 0.22$	$E_f = 70.8 GPa$

Para llevar a cabo el modelo FEM se ha usado el software ABAQUS compuesto por la matriz, las cien fibras y las cien interfases. La malla que se ha tomado para la interfase es de un elemento por grado. La discretización será más fina conforme nos acerquemos a la interfase y más basta en las posiciones más lejanas a estas. La Figura 2 muestra el modelo geométrico definido y detalles de la malla en la esquina superior derecha. El modelo tiene 2323598 elementos en total y 2278122 nodos.



Fig. 1.a). Micrografía donde se hn tomado la distribución de las 100 fibras, resaltando las tomadas para el modelo realizado. b). Dimensiones del modelo de 100 fibras en matriz finita.



Fig. 2. Modelo geométrico (matriz, fibra e interfase) y detalle de la malla en la esquina superior derecha.



Con objeto de simular la iniciación y propagación del daño de la interfase se le asignan las propiedades de comportamiento a través de la UMAT[7] comentado en la sección 2. Las condiciones de contorno estudiadas se corresponden con control en carga y control en desplazamientos. El parámetro de biaxialidad χ definido en (2) nos describe las diferentes configuraciones de casos de carga estudiados. En la Figura 1.b se muestra el esquema de las direcciones de las cargas.

$$\chi = \frac{\sigma_x + \sigma_y}{2 \max\{|\sigma_x|, |\sigma_y|\}}$$

(2)

4. RESULTADOS.

El objetivo de este trabajo es caracterizar el comportamiento mecánico de la interfase fibra-matriz sometido a estados no sólo unidireccionales sino biaxiales. Se pretende determinar la tensión σ_{xc} , σ_{yc} , siendo éste el valor de tensión crítica para la cual se genera el primer despegue o grieta, apareciendo un cambio en la curva de comportamiento. La comparación entre el modelo con control en carga y desplazamiento es de tipo cualitativo.

4.1 Control en carga.

En la Tabla 2 se resumen para los diferentes valores del parámetro χ el valor de la carga para la cual se produjo el primer despegue (carga crítica) y la carga cuando aparece el fallo catastrófico o dicho de manera análoga, cuando aparece un camino de grieta bien definido. El concepto "estable" se encuentra asociado a un crecimiento de grieta paso a paso, mientras que la "inestabilidad" se asocia a un crecimiento súbito de la grieta.

Unidades en MPa	σ_{x}	σ_{y}	σ_{xc}	σ_{yc}	σ_{xu}	σ_{yu}	
$\chi = -0.5$	С	0	-68	0	< 90	0	Estable
$\chi = -0.25$	2C	Т	-62.4	31.2	-73.6	36.8	Estable
$\chi = 0$	С	Т	-38.16	38.16	-40.56	40.56	Estable
$\chi = 0.5$	0	Т	0	50.64	0	50.64	Inestable
$\chi = 0.75$	0.5T	Т	29.7	59.4	29.7	59.4	Inestable

Tabla 2. Resumen control en carga.

4.2 Control en desplazamientos

En la Tabla 3 se resumen el valor del desplazamiento para el cual se produce el primer despegue (carga crítica) y el desplazamiento final cuando aparece el fallo catastrófico (un camino de grieta bien definido) para los diferentes valores del parámetro χ .



Unidades en µm	u _x	u _y	u _{xc}	u _{yc}	u _{xu}	u _{yu}	
$\chi = 0$	С	Т	-1.408	1.408	-1.9	1.9	Estable
$\chi = 0.5$	0	Т	0	1.344	0	1.44	Estable

En la Figura 3 se presenta la evolución de las interfases rotas que se han podido obtener conforme avanza el desplazamiento impuesto en las caras laterales, para el caso en particular $\chi = 0.5$ con control es desplazamiento.



Fig. 3. Camino de la grieta obtenido al resolver el modelo de 100 fibras inmersas en una matriz finita. Control en desplazamiento. Caso de carga $\chi = 0.5$.



Fig. 4. Gráfica tensión aplicada σ_y en función de la deformación media en la dirección "y" para dos configuraciones de carga distinta.

Para realizar comparaciones se visualizará la gráfica de la tensión aplicada σ_y en función de la deformación ϵ_y media del modelo para los dos tipos de control. En la Figura 4 se



presentan las tensiones medias aplicadas frente a las deformaciones debidas exclusivamente a los despegues de las interfases conforme avanza la carga aplicada.

4. CONCLUSIONES

Se han presentado los resultados de iniciación y propagación de grietas en un problema de 100 fibras embebidas en matriz finita evaluando el comportamiento del conjunto fibra-matriz sometido a estados no sólo unidireccionales sino biaxiales. Se ha refinado el proceso de resolución para control en carga y desplazamiento de manera que la iniciación y crecimiento sea lo más controlada posible y podamos evaluar de manera precisa la tensión critica de fallo. Los resultados obtenidos muestran que la implementación del MIELF a través de la UMAT nos permite disponer de una herramienta numérica para calcular la carga de fallo en problemas con grietas de interfase.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado por los proyectos MAT2012-37387 y DPI2012-37187 del Ministerio de Educación y Ciencia y los proyectos de excelencia TEP-1207, TEP-2045, TEP-4051, P12-TEP-1050 de la Junta de Andalucía.

REFERENCIAS

[1] L. Távara. Damage initiation and propagation in composite materials. Boundary element analysis using weak interface and cohesive zone models. PhD Thesis. Universidad de Sevilla: Sevilla 2010.

[2] L. Távara, V. Mantič, E. Graciani, F. París. BEM analysis of crack onset and propagation along fibre-matrix interface under transverse tension using a linear elasticbrittle interface model. Engineering Analysis with Boundary Elements, 35: 207-202, 2011.

[3] V. Mantič, L. Távara, A. Blázquez, E. Graciani, and F. París. Crack onset and growth at fibre-matrix interface under transverse tension using a liner elastic-brittle interface model. ArXiv preprint. arXiv:1311.4596, 2013.

[4] L. Távara, V. Mantič, E. Graciani, F. París. BEM modelling of interface cracks in a group of fibres under biaxial transverse loads. Advances in Boundary Element Techniques XIV. 311-316, 2013.

[5] M. Romanowicz. Progressive failure analysis of unidirectional fiber-reinforced polymers with inhomogeneous interphase and randomly distribute fibers under transverse tensile loading. Composite Part A:appalied science and manufacturing, 41:1829-1838, 2010.

[6] L. Távara, V. Mantič, E. Graciani, J. Cañas, and F. París. Analysis of a crack in a thin adhesive layer between orthotropic materials. An application to composite interlaminar fracture toughness test. Computer Modeling in Engineering and Sciences, 58:247-270, 2010.

[7] Abaqus User Subroutines Reference Manual. V 6.12.

[8] V. Mantič. Interface crack onset at a circular cylindrical inclusion under a remote transverse tension. Application of a coupled stress and energy criterion. International Journal of Solids and Structures, 28A:1287-1304, 2009.



Analisis del ensayo de tracción oblicua de laminados mediante el método de las fuerzas

I. Adarraga, N. Insausti, J. Urruzola, F. Mujika Grupo de Materiales + Tecnologías. Departamento de Ingeniería Mecánica. Escuela Politécnica de Donostia. Universidad del país Vasco (UPV/EHU). Plaza Europa, 1. 20018 San Sebastián. i.adarraga@ehu.eus

RESUMEN

En este trabajo se muestra la aplicación del Método Dual de Fuerzas en el análisis de laminados composites unidireccionales. Éste método, desarrollado por S.N. Patnaik en materiales isótropos, tiene en cuenta no solo las ecuaciones de equilibrio sino también las ecuaciones de compatibilidad, obtenidas a partir del teorema del trabajo virtual complementario. Para reducir el alto coste computacional de este método, se ha aplicado el método de ortonormalización propuesto por Zhang et al. para diagonalizar la matriz de flexibilidad de un elemento membrana anisótropo de cuatro nodos. Finalmente, mediante este método se ha analizado el ensayo de tracción oblicua de un composite unidireccional. Los resultados obtenidos se han comparado con los obtenidos mediante el método de la rigidez y mediante una aproximación analítica.

PALABRAS CLAVE: IFMD, métodos híbridos, tracción oblicua.

1. MÉTODO DE FUERZAS INTEGRADO DUAL (IFMD)

1.1. Formulación del método

El método de las fuerzas integrado dual (IFMD) se tienen en cuenta las ecuaciones de equilibrio obtenidas del principio del trabajo virtual (PVW), y las ecuaciones de compatibilidad, derivadas del principio del trabajo virtual complementario (PCVW) [1]. Mediante el PVW se obtiene la ecuación de equilibrio del elemento:

$$\left[E^{e}\right]\left\{F^{j}\right\} = \left\{P^{i}\right\} \tag{1}$$

Siendo $[E^e]$ la matriz de equilibrio del elemento:

$$\left[E^{e}\right] = \int_{V} \left[B\right]^{T} \left[Y\right] dV \tag{2}$$

Mediante la aplicación del PCVW, se obtiene el vector de fuerzas internas independientes $\{F^j\}$:

$$\left\{F^{j}\right\} = \left[G^{e}\right]^{-1} \left[E^{e}\right]^{T} \left\{a^{i}\right\}$$
(3)

Donde $[G^e]$ es la matriz de flexibilidad del elemento:



$$\left[G^{e}\right] = \int_{V} \left[Y\right]^{T} \left[S\right] \left[Y\right] dV \tag{4}$$

Con las matrices de equilibrio y de flexibilidad se calcula la matriz de rigidez del elemento:

$$\begin{bmatrix} K^e \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} E^e \end{bmatrix} \begin{bmatrix} G \end{bmatrix}^{-1} \begin{bmatrix} E^e \end{bmatrix}^T$$
(5)

Y la ecuación de gobierno que relaciona los desplazamientos nodales con las fuerzas externas es:

$$\left\{P^{i}\right\} = \left[K^{e}\right]\left\{a^{i}\right\} \tag{6}$$

1.2. Método de ortonormalización

En IFMD es necesario calcular la inversa de la matriz de flexibilidad, y esta operación tiene un elevado coste computacional. Zhang et al. [2] solucionó este problema en elementos híbridos mediante la diagonalización de la matriz de flexibilidad.

Los modos de tensión ortogonales equivalentes se calculan mediante el método de Gram-Schmidt:

$$\begin{cases} \bar{\sigma}_{1} = \sigma_{1} \\ \bar{\sigma}_{i} = \sigma_{i} - \sum_{j=1}^{i-1} \frac{\langle \{\sigma_{i}\}, [S]\{\sigma_{j}\} \rangle}{\langle \{\sigma_{j}\}, [S]\{\sigma_{j}\} \rangle} \bar{\sigma}_{j} \quad \text{non} \quad i = 2, \dots M \end{cases}$$
(7)

En el modo de tensión ortogonal $[\overline{Y}]$ es la matriz de funciones de interpolación de fuerzas y $\{\overline{\sigma}_i\}$ son los modos de tensión ortogonales de esta matriz. Los modos de tensión se normalizan de la siguiente forma:

$$\left\{\overline{\sigma}_{i}^{*}\right\} = \frac{\left\{\overline{\sigma}_{i}\right\}}{\left\|\left\{\overline{\sigma}_{i}\right\}\right\|} \quad (i = 1, \cdots M)$$

$$\tag{8}$$

$$\left\|\left\{\bar{\sigma}_{i}\right\}\right\| = \sqrt{\left\langle\left\{\bar{\sigma}_{i}\right\}, [S]\left\{\bar{\sigma}_{i}\right\}\right\rangle} = \sqrt{\int_{V}\left\{\bar{\sigma}_{i}\right\}^{T} [S]\left\{\bar{\sigma}_{i}\right\} dV}$$

$$\tag{9}$$

 $\{\overline{\sigma}_i^*\}$ son los modos de tensión ortonormales, en los que la matriz de flexibilidad es una matriz diagonal y unitaria. $[\overline{\gamma}^*]$ es la matriz de funciones de interpolación de fuerzas en el modo de tensión ortonormal y la matriz de equilibrio es la siguiente:

$$\left[\overline{E}^{e^*}\right] = \int_{V} \left[B\right]^T \left[\overline{Y}^*\right] dV \tag{10}$$

Mediante la ecuación (5), se puede construir la matriz de rigidez del elemento sin calcular la inversa de la matriz de flexibilidad:

$$[K^e] = [\overline{E}^{e^*}] [\overline{E}^{e^*}]^T \tag{11}$$



2. ELEMENTO MEMBRANA DE 4 NODOS



Fig. 1. Elemento membrana de cuatro nodos

2.1. Matriz de equilibrio $[E^e]$

A continuación se va a calcular la matriz de equilibrio del elemento membrana de 4 nodos de la figura 1. Para ello se eligen las funciones de interpolación de desplazamientos y de fuerzas de forma independiente. En este caso se han elegido polinomios de interpolación lineales [3]. La matriz de equilibrio $[E^e]$ del elemento membrana de 4 nodos es la siguiente;

$$[E^{e}] = \begin{bmatrix} -b & \frac{1}{3}b & 0 & 0 & -a \\ 0 & 0 & -a & \frac{1}{3}a & -b \\ b & -\frac{1}{3}b & 0 & 0 & -a \\ 0 & 0 & -a & -\frac{1}{3}a & b \\ b & \frac{1}{3}b & 0 & 0 & a \\ 0 & 0 & a & \frac{1}{3}a & b \\ -b & -\frac{1}{3}b & 0 & 0 & a \\ 0 & 0 & a & -\frac{1}{3}a & -b \end{bmatrix}$$
(12)

2.2. Matriz de flexibilidad $[G^e]$

Teniendo en cuenta los coeficientes de flexibilidad de un composite unidireccional oblicuo [4], la matriz de flexibilidad de una membrana de 4 nodos es la siguiente:

$$[G^{e}] = \frac{4ab}{t} \begin{bmatrix} S_{xx} & 0 & S_{xy} & 0 & S_{xs} \\ 0 & \frac{1}{3}S_{xx} & 0 & 0 & 0 \\ S_{xy} & 0 & S_{yy} & 0 & S_{ys} \\ 0 & 0 & 0 & \frac{1}{3}S_{yy} & 0 \\ S_{xs} & 0 & S_{ys} & 0 & S_{ss} \end{bmatrix}$$
(13)

2.3. Diagonalización de la matriz de flexibilidad $[G^e]$

Para reducir el coste computacional, se ha aplicado el método de ortonormalización de Zhang descrito en el apartado 2.3. La matriz de funciones de interpolación de fuerzas obtenida en el modo ortonormal es la siguiente



$$[\bar{Y}^*] = \begin{pmatrix} \frac{1}{2\sqrt{abS_{11}}} - \frac{S_{12}}{2S_{11}\alpha} & 0 & \frac{\sqrt{3}aS_{11}y}{2(abS_{11})^{3/2}} & 0\\ 0 & \frac{1}{2\alpha} & 0 & 0 & \frac{\sqrt{3}bS_{22}x}{2(abS_{22})^{3/2}}\\ 0 & 0 & \frac{1}{2\sqrt{abS_{66}}} & 0 & 0 \end{pmatrix}$$
(14)
$$\alpha = \sqrt{ab\left(-\frac{S_{12}^2}{S_{11}} + S_{22}\right)}$$

y la matriz de equilibrio del elemento es:

$$\left[\overline{E}^{e^*}\right] = \begin{pmatrix} \frac{-b}{2\sqrt{abS_{11}}} & \frac{-S_{12}\alpha}{2a\left(S_{12}^2 - S_{11}S_{22}\right)} & \frac{-a}{2\sqrt{abS_{66}}} & \frac{b}{2\sqrt{3abS_{11}}} & 0\\ 0 & -\frac{a}{2\alpha} & \frac{-b}{2\sqrt{abS_{66}}} & 0 & \frac{a}{2\sqrt{3abS_{22}}}\\ \frac{b}{2\sqrt{abS_{11}}} & \frac{S_{12}\alpha}{2a\left(S_{12}^2 - S_{11}S_{22}\right)} & \frac{-a}{2\sqrt{abS_{66}}} & \frac{-b}{2\sqrt{3abS_{11}}} & 0\\ 0 & -\frac{a}{2\alpha} & \frac{b}{2\sqrt{abS_{66}}} & 0 & \frac{-a}{2\sqrt{3abS_{22}}}\\ \frac{b}{2\sqrt{abS_{11}}} & \frac{S_{12}\alpha}{2a\left(S_{12}^2 - S_{11}S_{22}\right)} & \frac{a}{2\sqrt{abS_{66}}} & \frac{b}{2\sqrt{3abS_{11}}} & 0\\ 0 & \frac{a}{2\alpha} & \frac{b}{2\sqrt{abS_{66}}} & 0 & \frac{a}{2\sqrt{3abS_{22}}}\\ \frac{-b}{2\sqrt{abS_{11}}} & \frac{-S_{12}\alpha}{2a\left(S_{12}^2 - S_{11}S_{22}\right)} & \frac{a}{2\sqrt{abS_{66}}} & \frac{-b}{2\sqrt{3abS_{11}}} & 0\\ 0 & \frac{a}{2\alpha} & \frac{-b}{2\sqrt{abS_{66}}} & 0 & \frac{-a}{2\sqrt{3abS_{22}}}\\ 0 & \frac{a}{2\alpha} & \frac{-b}{2\sqrt{abS_{66}}} & 0 & \frac{-a}{2\sqrt{3abS_{22}}} \end{pmatrix}$$

Para comparar el coste computacional que implica calcular la matriz de rigidez de un elemento membrana, se ha calculado el número de operaciones necesarias (FLOP) [5]. En la Fig. 2 se muestra una comparación entre el nº de operaciones necesario en SM y en IFMD, aplicando el método de diagonalización y sin diagonalizar. Mediante el método de diagonalización explícita el nº de operaciones necesarias es un 64% menor que en SM y un 74% menor que en IFMD sin ortogonalizar.



Fig. 2. Comparación de número de operaciones: IFMD y SM



3. ENSAYO DE TRACCIÓN

En el ejemplo de la figura 2 se muestra una viga sometida a tracción, a la que se ha sometido a un desplazamiento en un extremo de 0,015mm. El material analizado es el composite unidireccional carbono /epoxy IM7-8552 y sus propiedades elásticas son: $E_1=142$ GPa; $E_2=8.9$ GPa; $v_{12}=0.28$; $G_{12}=4.8$ GPa. En ángulo de inclinación de la fibra es $\alpha=10^{\circ}$. Los resultados obtenidos mediante IFMD y SM se han comparado con la aproximación analítica propuesta por Mujika [6].



Fig.3. Viga sometida a tracción

Los desplazamientos obtenidos mediante IFMD y SM son muy similares y se ajustan a la aproximación analítica. Esto es debido a que en el ensayo de tracción, las coacciones de extremo reducen los desplazamientos admisibles del sistema, y mediante el método de la rigidez los resultados son mejores cuanto más coaccionado esté el sistema.

En la figura 4 se muestran las distribuciones de tensión σ_x en la línea inferior y τ_{xy} a través del espesor. En ambos casos los resultados obtenidos con IFMD se acercan más a la aproximación analítica que los SM. En SM, en las tensiones normales las desviaciones máximas se producen en los extremos de la viga. Esto es debido a que en SM las deformaciones y las tensiones se obtienen mediante derivación de los desplazamientos, y por eso el máximo error se ha producido en el extremo, donde la pendiente es máxima. En IFMD, sin embargo las tensiones se calculan directamente a partir de las fuerzas internas independientes, sin derivar los desplazamientos.



Fig.4. Distribución de tensiones a/ σ_x en línea inferior. b/ τ_{xv} a través del espesor



4. CONCLUSIONES

El método SM se basa en el principio del trabajo virtual y El método IFMD está basado en los principios del trabajo virtual y el trabajo virtual complementario, y por eso cumple mejor las condiciones del problema. En IFMD las tensiones se obtienen directamente de los desplazamientos y En SM éstas se calculan mediante derivación de los desplazamientos.

La diferencia en los resultados en tensiones obtenidos mediante SM e IFMD son grandes en los extremos de la viga, aunque los desplazamientos obtenidos son muy parecidos. Esto es debido a que en SM las tensiones se obtienen por derivación de los desplazamientos.

- 4 GIBSON, RF.(1994). Principles of composite material mechanics. McGraw-Hill.
- 5 HUNGER, R. (2007). Hybrid finite Floating point operations in matrix-vector calculus. Technical report. Technische universität münchen. Associate institute for signal processing.
- 6 MUJIKA, F.(2005). New considerations on the stress field in an off-axis tensile test. Journal of Composite Materials, 39 (21): 1909-1929.

¹ PATNAIK, SN et al. (2004). Integrated Force Method Solution to Indeterminate Structural Mechanics Problems. *National Aeronautics and Space Administration*

^{2.} ZHANG, CH; FENG, W; HUANG, Q. (2002). The stress subspace of hybrid stress element and the diagonalization method for flexibility matrix. Applied mathematics and mechanics, 23: 11.

³ OÑATE, E. (1995). Cálculo de Estructuras por el Método de Elementos Finitos. Centro Internacional de Métodos Numéricos en Ingeniería, Barcelona.



Análisis de una configuración ENF con un rodillo insertado para promover modo mixto I/II de fractura interlaminar

A. Boyano¹, J. Bonhomme², V. Mollón², J. de Gracia¹, A. Arrese¹, <u>F. Mujika¹</u>

1. Grupo de Materiales + Tecnologías.Departamento de Ingeniería Mecánica. Escuela Politécnica, Universidad del País Vasco (UPV/EHU).San Sebastián,

España.

 Departamento de Construcción e Ingeniería de Fabricación, Universidad de Oviedo, Gijón, España. faustino.mujika@ehu.eus

RESUMEN

Se propone una nueva configuración para el análisis de fractura interlaminar en modo mixto. Está basada en el ensayo Flexión con Entalla Final e incluye un rodillo metálico entre los dos brazos de la grieta. El modelo analítico incluye el cálculo de la fuerza ejercida por el rodillo, el desplazamiento del punto de aplicación de carga y el desplazamiento relativo de ambos brazos de la grieta. Por otra parte, la tasa de liberación de energía se determina en base a la energía de deformación complementaria. Se comparan los resultados analíticos obtenidos con los correspondientes a un análisis de Elementos Finitos utilizando el Método de Extensión de Grieta en Dos Pasos.

PALABRAS CLAVE: Fractura interlaminar, modo mixto, tasa crítica de liberación de energía.

1. INTRODUCCIÓN

La fractura interlaminar es uno de los modos de fallo más comunes en materiales compuestos. Dado que la delaminación en compuestos es a menudo un modo de fractura mixto, es importante determinar la tenacidad a fractura interlaminar mediante diferentes combinaciones de modos. En 2001 se propuso un procedimiento normalizado para la tasa crítica de liberación de enrgía en modo mixto I-II. Dicho método se denomina ensayo de flexión en modo mixto (*Mixed Mode Bending*, MMB)[1]. En este ensayo, la relación entre modos I y II permanece constante.

Se han propuesto otros métodos y configuraciones de ensayo para caracterizar la fractura interlaminar en modo mixto I/II. El ensayo en Doble Voladizo Asimétrico (*Asymmetric Double Cantilever Beam*, ADCB) por ejemplo, en el cual según la descomposición de Williams no existe modo mixto. En este ensayo, el plano de grieta no está incluido en el plano medio del laminado. Szekrényes [2] propuso una configuración basada en el ensayo de flexión con entalla final (*End Notched Flexure*, ENF) para analizar el modo mixto I/II. La probeta estaba sometida a desplazamientos



impuestos, generados mediante un rodillo insertado en la grieta interlaminar encima del apoyo, que generaban modo I.

Por otra parte, Bonhomme et al. [3] propusieron el método de extensión en dos pasos (*Two-Step Extension Procedure* TSEP) como alternativa a la técnica de cierre virtual de la grieta (*Virtual Crack Closure Technique*, VCCT) para la determinación de la tasa crítica de liberación de energía G utilizando el Método de Elementos Finitos (MEF). Mollón et al. compararon resultados experimentales de G obtenidos mediante ADCB e interpretados mediante un método analítico basado en una teoría de vigas modificada con los obtenidos con TSEP, obteniendo buena correlación de resultados.

El principal propósito de esta contribución es proponer un nuevo modelo analítico para un ensayo de fractura interlaminar en modo mixto I/II aplicable a laminados unidireccionales. La configuración es una generalización de la propuesta que realizó Szekrényes. En el presente caso, se analiza el efecto del inserto cilíndrico en cualquier posición de la grieta. Tras determinar G_I y G_{II} , se comparan los resultados con los obtenidos mediante TSEP.

2. DESCRIPCIÓN DEL ENSAYO

El ensayo está basado en la configuración ENF. Para obtener el modo mixto, se inserta un rodillo de acero entre los dos brazos de grieta. El modo II es generado por la fuerza externa y el modo I se obtiene por la apertura de la grieta debida al desplazamiento impuesto por el inserto, como se muestra en la Figura 1.



Fig.1. Configuración de ensayo con el rodillo: a/ posición exterior; b/encima del apoyo; c/posición interior.



Como se ha mencionado en la introducción, esta configuración fue utilizada por Szekrényes en el caso particular en el que el rodillo está situado encima del apoyo (Figura 1b/). En el presente trabajo se generaliza el problema, pudiendo estar el rodillo en cualquier posición dentro de la grieta. La configuración en la que el rodillo se halla entre el apoyo y la punta de grieta se define como posición interior (Figura 1a/) y la configuración en la que el rodillo se halla entre el apoyo y el extremo de la probeta se define como posición exterior (Figura 1c/). Por lo tanto, el caso de la Figura 1b/ es un caso particular de los anteriores.

En la aproximación analíticas se supone que los ángulos de flexion son pequeños. Por lo tanto, se desprecian las componentes horizontales de las fuerzas que los apoyos y el inserto ejercen sobre la probeta. Incluso en el caso de pequeños ángulos de flexión, la variación en el punto de contacto entre la probeta y los apoyos no es despreciable. Se supone un comportamiento similar para el rodillo. Sin embargo, se ha comprobado que estos efectos no son importantes en ensayos ENF cuando el radio de los apoyos es de 2,5 mm o menor. Dado que los radios de los rodillos utilizados en el presente trabajo son menores que ese valor, los efectos de variación de luz no se consideran. El efecto de la fricción tampoco se tiene en cuenta.

3. FUERZAS REDUNDANTES Y DESPLAZAMIENTOS

3.1 Rodillo en posición exterior

El rodillo se sustituye por las fuerzas que ejerce sobre los brazos de grieta. El procedimiento de cálculo está basado en el teorema de Engesser-Castigliano que en el caso de una viga incluyendo el efecto del cortante viene dado por:

$$\frac{\partial U^*}{\partial F_i} = \int_L \frac{M}{E_f I} \frac{\partial M}{\partial F_i} dx + \int_L \frac{6Q}{5G_{LT} A} \frac{\partial Q}{\partial F_i} dx = \delta_i$$
(1)

Donde U^* es la energía de deformación complementaria. F_i y δ_i son fuerza y desplazamiento generalizados en la misma dirección, respectivamente; I y A el momento de inercia y el área de la sección, respectivamente; M y Q el momento flector y la fuerza cortante, respectivamente; E_f el módulo de flexión; $G_{LT} = G_{LT'}$ el módulo de cortadura fuera del plano, suponiendo que el material es transversalmente isótropo. Dado que el desplazamiento asociado a Y es el diámetro del rodillo, queda:

$$\frac{\partial U^*}{\partial Y} = 2R \tag{2}$$

Considerando sólo efectos de flexión, la fuerza en el rodillo es:

$$Y = \frac{R}{4} \frac{E_f b h^3}{a^3} + \frac{P(a - c_o)^2 (2a + c_o)}{8a^3}$$
(3)

Según (3) la fuerza que ejerce el rodillo es siempre positiva para cualquier posición.



El desplazamiento del punto de aplicación de carga se obtiene con el método de la carga unitaria y le teorema de Engesser-Castigliano. Dado que Y es la fuerza redundante, el sistema básico es el que corresponde a ENF.

Teniendo en cuenta únicamente l a flexión, el desplazamiento viene dado por:

$$\delta = \frac{P}{8E_{f}bh^{3}} \left[\frac{\left(3a^{3} + c_{o}^{3} + 3ac^{2}\right)\left(a - c_{o}\right)^{3}}{a^{3}} + 2L^{3} \right] - \frac{R}{4} \frac{(a - c_{o})^{2}(2a + c_{o})}{a^{3}}$$
(4)

Según (4), tras incorporar el rodillo y sin aplicación de carga existe un desplazamiento negativo dado por el segundo término de la derecha, que es negativo.

Cuando se inserta el rodillo, los dos brazos de grieta se separan. Se ha analizado el desplazamiento relativo entre los extremos de los brazos de grieta para contemplar la posible interferencia entre ambos. El cálculo se basa también en el teorema Engesser-Castigliano y teniendo en cuenta sólo los efectos de flexión resulta:

$$\delta_{rel} = P\left[\frac{3(a-c_o)^2 c_o d}{2aE_f bh^3}\right] + R\left(\frac{2a+3d}{a}\right)$$
(5)

3.2 Rodillo en posición interior

El proceso de cálculo es análogo al anterior. La fuerza del rodillo viene dada por:

$$Y = \frac{R}{4} \frac{E_f b h^3}{(a - c_i)^3} + \frac{P(2a + c_i)}{8(a - c_i)}$$
(6)

El desplazamiento del punto de aplicación de carga considerando únicamente efectos de flexión viene dado por:

$$\delta = \frac{P}{8E_{j}bh^{3}} \left(3a^{3} + 2L^{3} + c_{i}^{3} + 3ac_{i}^{2} \right) - \frac{R}{4} \frac{(2a+c_{i})}{(a-c_{i})}$$
(7)

El desplazamiento relativo entre los extremos de los brazos de grieta teniendo en cuenta únicamente la flexión viene dado por:

$$\delta_{rel} = -P\left[\frac{c_i\left[3a(c_i+d)+c_i(c_i+3d)\right]}{2E_jbh^3}\right] + R\left(\frac{2a+c_i+3d}{a-c_i}\right)$$
(8)

En (8) ambos términos tienen signo opuesto, por lo que dependiendo de la geometría y de los valores de P y R, puede haber interferencia. La distancia crítica entre el apoyo y el extremo de la probeta viene dada por:



$$d_{interf} = \frac{c_i^2 (-a + c_i)(3a + c_i)P + 2b(2a + c_i)E_f h^3 R}{3(a - c_i)c_i(a + c_i)P - 6E_f b h^3 R}$$
(9)

Si en (9) $d < d_{interf}$ no existe interferencia y el análisis es válido. Si $d < d_{interf}$ existe contacto entre los brazos de grieta y el análisis no es válido.

3.3 Rodillo sobre el apoyo

Pueden obtenerse los resultados correspondientes sustituyendo $c_o = c_i = 0$ en las ecuaciones de las secciones 2.1 y 2.2. En este caso particular, no existe interferencia.

4. TASA CRÍTICA DE LIBERACIÓN DE ENERGÍA

Aun cuando el avance de grieta es un proceso termodinámicamente irreversible, se supone que la variación de energía de deformación es una diferencial exacta. Por lo tanto, el balance energético en un avance de grieta *da* es:

$$dU = F_i d\delta_i - Gbda \tag{10}$$

Donde U es la energía de deformación y se asume el convenio de índices repetidos. Definiendo la energía de deformación complementaria como $U^* = F_i \delta_i - U$, suponiendo que es una diferencial exacta y reemplazando en (10) resulta:

$$G = \frac{1}{b} \left(\frac{\partial U^*}{\partial a} \right)_{F_i = cte}$$
(11)

En este caso, no es posible utilizar la aproximación basada en la flexibilidad del sistema, dado que hay dos fuerzas que realizan trabajo: la carga aplicada P y la fuerza ejercida por el inserto, Y. Las tasas críticas en modos I y II teniendo en cuenta únicamente el efecto de la flexión vienen dadas en el caso de la posición exterior por:

$$G_{I} = \frac{3R^{2}Eh^{3}}{4a^{4}} - \frac{3PRc_{o}(a^{2} - c_{o}^{2})}{4a^{4}b} + \frac{3P^{2}c_{o}^{2}(a^{2} - c_{o}^{2})^{2}}{16a^{4}E_{f}b^{2}h^{3}}$$

$$G_{II} = \frac{9P^{2}(a - c_{o})^{2}}{16E_{f}b^{2}h^{3}}$$
(12)

Posición interior:

$$G_{I} = \frac{3R^{2}E_{f}h^{3}}{4(a-c_{i})^{4}} + \frac{3PRc_{i}}{4b(a-c_{i})^{2}} + \frac{3P^{2}c_{i}^{2}}{16E_{f}b^{2}h^{3}}$$

$$G_{II} = \frac{9P^{2}a^{2}}{16E_{f}b^{2}h^{3}}$$
(13)



Los resultados de (12) y (13) coinciden con los obtenidos mediante la descomposición de Williams

COMPARACIÓN NUMÉRICOS 5 ENTRE RESULTADOS V **EXPERIMENTALES**

La tabla muestra las tasas críticas de liberación de energía para 5 casos distintos, siendo el material AS4/8552. Las dimensiones son: 2L = 120 mm; a = 40 mm; b = 15 mm; 2h= 3 mm. El valor positivo de c indica posición interior y el negativo posición exterior del rodillo

	Tabla I. Comparación de resultados								
Caso	<i>R</i> (mm)	<i>c</i> (mm)	Analítico G _l (J/m ²)	MEF G _I (J/m ²)	Error <i>G_l</i> (%)	Analítico G _{II} (J/m ²)	MEF G _{II} (J/m ²)	Error <i>G_{II}</i> (%)	Analítico <i>G_{II}/G</i> (%)
1	0,5	0	34,5	40,6	-5,2	681,9	676,5	0,8	95
2	0,7	0	66,5	69,9	-4,9	580,5	574,7	1,0	90
3	0,5	10	150,6	140,9	6,9	314,6	313,6	0,3	68
4	0,7	10	210,6	208,1	1,2	124,5	126,1	-1,3	37
5	1,5	-10	62,4	65,6	-5,0	593,6	587,9	1,0	90

6. CONCLUSIONES

Se puede obtener el rango completo de modos mixtos variando el radio del inserto o la posición del mismo. Los resultados de la aproximación analítica coinciden razonablemente con los obtenidos mediante MEF utilizando TSEP

Dada la dificultad de determinar ópticamente la longitud de grieta en ensayos ENF, la configuración propuesta puede utilizarse para abrir la grieta con el rodillo en posición exterior. En dicha configuración, la contribución de modo I puede considerarse despreciable y la longitud de grieta puede determinarse ópticamente de manera más sencilla que en el caso de ENF.

REFERENCIAS

- 1. ASTM D6671-01.(2006) Standard test method for mixed mode I-mode II interlaminar fracture toughness of unidirectional fiber-reinforced polymer matrix composites.
- 2. SZEKRENYES, A. (2006) Prestressed fracture specimen for delamination testing of composites. International Journal of Fracture, 139, pp. 213-237.
- 3. BONHOMME J, ARGÜELLES A, CASTRILLO MA, VIÑA J. (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.



Caracterización de elementos de protección fabricados en composite mediante análisis extensométrico

M.A. Rodríguez Chacón¹, P. J. Astola González¹, R. Páez Vera¹, F.J. Botana Pedemonte², L. González Rovira²

1. Titania, Ensayos y Proyectos Industriales. Parque Tecnobahía, Edif. Retse, 11500 El Puerto de Santa María, Cádiz, España

 Laboratorio de Ensayos, Corrosión y Protección. Departamento Química Inorgánica, Universidad de Cádiz, Escuela Superior de Ingeniería, 11519 Puerto Real, Cádiz, España

RESUMEN

La industria de los artículos deportivos es un sector muy activo en el desarrollo tecnológico de sus materiales y procesos de fabricación, logrando productos cada vez más eficaces y a menor coste, por lo que es una industria claramente en alza. Los artículos de protección a base de materiales compuestos con fibras de carbono o vidrio, tales como cascos, coderas o espinilleras son un ejemplo.

El objetivo de este trabajo es determinar el comportamiento de elementos de protección de materiales compuestos mediante análisis extensométrico cuando son sometidos a ensayos de impacto directo.

Para ello, se ha puesto a punto un método de medición de la deformación del elemento de protección sometido a ensayos de impacto, empleando técnicas extensométricas y de evaluación de la fuerza trasmitida bajo el elemento en estudio.

Para registrar y medir la deformación del material durante el impacto, se han empleado bandas extensométricas uniaxiales, adheridas a la parte frontal de la carcasa. De esta forma, se han logrado gráficas de deformación frente al tiempo de impacto que revelan el comportamiento de las estructuras objeto de ensayo.

Se evaluaron 2 tipos de elementos de protección comerciales, detectándose comportamientos muy diferentes. En uno de ellos la extensometría revela deformaciones bajo esfuerzos *compresivos*, mientras que sobre el segundo se detectaron deformaciones *traccionales* y de distinta magnitud, observándose paralelamente un notable aumento de la fuerza trasmitida.

El método propuesto descrito en este artículo ha posibilitado conocer el comportamiento frente a impactos de los elementos bajo estudio, y podría emplearse en la optimización del diseño, configuración y comportamiento de otros elementos de protección fabricados en materiales compuestos.

PALABRAS CLAVE: Elementos de protección, caracterización, materiales compuestos, extensometría.



1. INTRODUCCIÓN

Mejor eficacia, menor peso, menor coste. Todas ellas son características deseables para los elementos de protección implicados en los deportes en los que el riesgo de recibir un golpe o una colisión es elevado.

Persiguiendo estas características, la industria de artículos deportivos ha comenzado a emplear materiales procedentes del sector aeroespacial en la fabricación de estos elementos. Para ello, han adaptado sus procesos de fabricación para ofrecer productos de cada vez mejor calidad no solo a deportistas profesionales, sino también al extenso número de aficionados que practican estos deportes.

No obstante, no hay que olvidar que dichos elementos de protección están considerados como *Equipos de Protección Individual* o EPIs, sujetos por tanto a un marco regulatorio armonizado a nivel europeo que disponen sus requisitos de seguridad y salud. Dichos requisitos han de ser conocidos por los fabricantes, debiendo emitir una declaración de cumplimiento con los mismos para la comercialización de sus productos en la Unión Europea.

Existe una amplia gama de EPIs destinados a la protección de los deportistas, como por ejemplo los *cascos para la protección de ciclistas y usuarios de monopatines y patines de ruedas*, que deben cumplir con los requisitos de la norma armonizada UNE-EN-1078, o como en el caso que nos ocupa en el presente artículo, *espinilleras para futbolistas*, que deben cumplir con los requisitos de la norma armonizada UNE-EN-13061 [1].

Las espinilleras (también conocidas como canilleras o "shin guards" en inglés), forman parte del equipamiento básico obligatorio del jugador de futbol profesional, según se recoge en el documento oficial de la FIFA *Reglas del Juego* [2], en su regla número 4 dedicada al equipamiento de los jugadores. Dicho documento establece que estos elementos en concreto:

- Deben ser de caucho, plástico o de un material similar apropiado
- Deberán ofrecer protección adecuada

Es decir, existe cierta libertad en el uso de materiales para la fabricación de estos elementos siempre que se garantice la protección del jugador. En este sentido, la norma UNE-EN-1306 establece los requisitos mínimos de protección así como sus métodos de ensayo.

En definitiva, dado que el uso de materiales compuestos en base fibra de carbono se ha extendido a la fabricación de los elementos de protección deportivos, se decide poner a punto un método de medición de la deformación de éstos sometiéndolos a ensayos de impacto.

Dicho método, resulta novedoso ya que no figura en descrito en publicaciones similares, YASAR TATAR *et al* [3], ANTHONY C. FRANCISCO *et al* [4] y S. ANKRAH *et al* [5], siendo sus resultados de aplicables a la optimización del diseño de estos elementos.



2. EXPERIMENTAL

2.1. Materiales ensayados

Se seleccionaron dos tipos de espinilleras comerciales fabricadas en fibra de carbono, que presentaban diferentes estructuras tanto en la fabricación de su carcasa exterior (placa frontal rígida), como en su soporte interior (recubrimiento anatómico).

Espinillera	Carcasa	Interior			
Compraint 1	Estructura compleja realizada	Estructura mono-componente,			
Comercial I	en fibra de carbono	neopreno de baja densidad			
Committee 1.2	Estructura monolítica	Estructura bi-componente, de			
Comercial 2	realizada en fibra de carbono	neopreno de alta y baja densidad			

Tabla 1. Datos estructurales de las espinilleras estudiadas

Esta selección de objetos de ensayo permite evaluar la capacidad del método experimental diseñado para detectar diferencias en el comportamiento de estas estructuras, así como su posible influencia en la eficacia de protección de los elementos bajo estudio.

2.2. Metodología

Para poner a prueba el método propuesto y poder extraer conclusiones respecto a la eficacia de protección de los elementos bajo estudio se decide realizar una batería de ensayos de impacto directo sobre las espinilleras instrumentadas, basados en el descrito en la norma de referencia para espinilleras UNE-EN-13061:2010, en su apartado 4.8.

Se empleó un impactador de caída libre por tubo guía junto con una masa de impacto de 1047 g. y sistema de retención anti-rebote. De esta forma, la velocidad del impacto se ajusta determinando la altura a la que debe liberarse la masa de impacto, según el principio conservación de la energía a través de la ecuación:



Fig. 1. Dispositivo de impacto empleado

Se impactó la zona central de las 2 tipologías de espinilleras bajo estudio, empleando una velocidad de impacto de 2 m/s (20 centímetros de altura en el impactador). Se realizaron dos tipos de medidas: a) deformaciones y b) fuerza transmitida.

(1)



2.2.1. Sistema de medida de deformaciones

El método propuesto para evaluar el comportamiento de las espinilleras consiste en la instrumentalización de las mismas mediante la instalación de galgas extensométricas uniaxiales a lo largo del eje longitudinal de la espinillera, evaluando de esta forma la respuesta del elemento al impacto recibido.

Concretamente, se instalaron 3 bandas extensométricas sobre la parte exterior de la carcasa, separadas 2 cm (Canal deformación 1 en figs. 2, 3 y 4), 4 cm (Canal deformación 2 en figs. 2, 3 y 4) y 7 cm (Canal deformación 3 en figs. 2, 3 y 4) respectivamente de la zona central de impacto de la espinillera, con objeto de registrar la deformación de la estructura en dichas zonas durante un impacto.



Fig. 2. Esquema de ubicación de canales extensométricos respecto al impacto

Se emplearon bandas extensométricas de 350 Ω y 5 mm de longitud calibrada, del fabricante HBM, usando el adhesivo tipo cianoacrilato para su instalación sobre la parte exterior de la carcasa de fibra de carbono. Como sistema de adquisición de datos de los canales de deformación se empleó un amplificador extensométrico de la marca HBM, serie Quantum X, modelo MX440A. Las galgas se conectaron al amplificador en modo cuarto de puente, empleando un voltaje de excitación de 2,5 V,

2.2.2. Sistema de medida de la fuerza transmitida

Con objeto de poder evaluar la eficacia de protección ante el impacto de los distintos elementos de protección bajo estudio, se instaló una célula de carga bajo un yunque, la cual recibirá la fuerza transmitida del impacto no dispersada por la espinillera.

Dicho equipo se fabricó y se calibró específicamente para este ensayo en el laboratorio, conectándose al mismo amplificador extensométrico referido en el apartado anterior, configurando así el canal de fuerza del ensayo.

Para garantizar un buen registro de los datos tanto de deformación como de fuerza transmitida, se empleó una frecuencia de muestreo de 19,2 KHz, (esto es un dato cada 0,05 milisegundos), permitiendo así obtener hasta 100 datos en el breve lapso de tiempo en el que transcurre el impacto (aproximadamente 5 milisegundos)

3. RESULTADOS

En las figuras 3 y 4 se representan gráficamente los datos de los canales de deformación frente al tiempo, obtenidos durante los ensayos de impacto realizados a las dos espinilleras objeto del presente estudio.


Espinillera comercial 1: Impacto a 2 m/s ción 1 – · – Deformación 2 — — — Deformación 3 6000 5000 4000 (m/mn) nación 3000 g 2000 1000 0 0.904 0.905 0.906 0.907 0.908 0 909 0.91 Tiempo de ensayo (s)

Fig. 3. Datos extensométricos del ensayo de impacto directo de la espinillera comercial 1 a 2 m/s



Fig. 4. Datos extensométricos del ensayo de impacto directo de la espinillera comercial 2 a 2 m/s

Como puede observarse en la figura 2, los datos del canal extensométrico Deformación 2 sobre la espinillera comercial 2 no están disponibles por fallo de la galga en el momento del impacto. En la tabla 2 se resumen los valores más representativos de los ensayos de impacto directo realizados.

Espinillera	Máx. Canal	Máx. Canal	Máx. Canal	Fuerza
Espinifiera	Deformación 1	Deformación 2	Deformación 3	transmitida
Comercial 1	5.877 μm/m	526 µm/m	142 µm/m	Mayor
Comercial 2	-294 µm/m	No disponible	-71 μm/m	Menor

 Tabla 2. Resumen de resultados



En el caso de la espinillera Comercial 1, se detectan valores muy significativos de deformación positiva en todos los canales, es decir, la estructura se deforma en la misma dirección y sentido del impacto, en mayor magnitud cuanto más cerca del impacto se mide. Por el contrario, la espinillera Comercial 2 se comporta de forma distinta, ya que se detectan valores negativos en todos los canales, es decir, la estructura se deforma en sentido opuesto al impacto (se comprime). Además se detectan menores magnitudes que en el caso de la espinillera Comercial 1.

A la vista de los resultados obtenidos, el método experimental desarrollado demuestra su capacidad para detectar el diferente comportamiento de las estructuras que componen los elementos de protección ensayados. Esta diferencia en el comportamiento de las estructuras de los elementos de protección ensayados podría justificar una diferencia en la eficacia de la protección que ofrecen.

4. CONCLUSIONES

Se ha puesto a punto un método de estudio de las deformaciones y fuerza transmitida durante el impacto de elementos de protección fabricados en composite mediante análisis extensométrico.

El empleo de la metodología aquí descrita de medición de la deformación durante el impacto es de utilidad para la mejora del diseño de las estructuras de los elementos de protección para deportistas, optimizando asimismo su eficacia.

REFERENCIAS

- COMITÉ TECNICO AEN/CTN 147 Deportes, equipamientos e instalaciones deportivas. UNE-EN 13061 (2010) Ropa de protección. Espinilleras para futbolistas. Requisitos y métodos de ensayo.
- 2. FÉDÉRATION INTERNATIONALE DE FOOTBALL ASSOCIATION (FIFA) Reglas de juego (2014 – 2015)
- 3. YASAR TATAR, NUSRET RAMAZANOGLU et al. (2014) The Effectiveness of Shin Guards Used by Football Players. pp. 120 127, Journal of Sports Science and Medicine, 2014 13
- ANTHONY C. FRANCISCO, MS, ROGER W. NIGHTINGALE (2000) Comparison of soccer shin guards in preventing tibia fracture. pp. 227 – 233 The American journal of sports medicine, Vol. 28, no. 2
- 5. S. ANKRAH, N.J. MILLS. Performance of football shin guards for direct stud impacts (2003). pp. 1 14 Isea, Sports Engineering (2003) 6



Predicción de fallo en laminados no convencionales: Estudio experimental

M.L. Velasco, J.C. Marín, J. Justo, F. París

Grupo de Elasticidad y Resistencia de Materiales, Escuela de Ingenieros Universidad de Sevilla, España. marialuisavelasco1989@gmail.com

RESUMEN

Desde el inicio del uso de los materiales compuestos, han ido surgiendo distintas teorías para predecir su comportamiento y lo que es más importante, el fallo del material. Mientras que las predicciones parecen fiables en fallos dominados por la fibra no son tanto en fallos dominados por la matriz. En este trabajo se analiza el comportamiento experimental de laminados en los que el fallo dominante es el fallo por la matriz y se comparan los resultados con las predicciones, tanto en fallos a primera como a última lámina, que generan los criterios de fallo más utilizados. En todos los casos se ha incluido el estudio del efecto del espesor de las láminas, conocido como efecto escala, para ver su incidencia en la rotura de los laminados por el fallo de la matriz, las predicciones no son buenas, existiendo además una significativa incidencia del efecto escala, con una clara interacción entre láminas. Ambos problemas se mitigan cuando se usa un laminado cuyo fallo está dominado por la rotura de la fibra.

PALABRAS CLAVE: Materiales Compuestos, Criterios de fallo, Efecto Escala

1. INTRODUCCIÓN

La dificultad para predecir el fallo de laminados de material compuesto es elevada y no siempre los criterios de fallo más comúnmente aplicados conducen a predicciones similares, *París et al* [1]. Un estudio comparativo sobre criterios de fallo en materiales compuestos, París [2], alertaba sobre la importancia de que la mayoría de los criterios no estén físicamente basados y las implicaciones que ello podía tener en predicciones erróneas. Muchas de ellas han sido explicadas en trabajos posteriores, ver por ejemplo París et al [3], para dilucidar el papel de la tensión paralela al plano de fallo, típicamente no considerada en la mayoría de los criterios. Lo comunidad científica ha manifestado la importancia de esta cuestión en el uso de los materiales compuestos en un ejercicio de predicción de fallo, ver por ejemplo, Soden et al [4]. Mientras que las predicciones asociadas al fallo de la fibra presentan menos dispersión, en relación al uso de diferentes criterios no sucede lo mismo con el fallo de la matriz (también llamado entre fibras) donde las predicciones pueden ser muy dispares. En laminados dominados por las fibras a 0 grados (alineadas con la carga), las predicciones entre diferentes criterios, de acuerdo a lo mencionado, se uniformizan bastante y además están bastante de acuerdo con los resultados experimentales. Sin embargo en laminados no dominados



por las láminas a 0 grados, el fallo dominante es el fallo de la matriz, pudiéndose producir además una interacción muy significativa entre láminas, interacción que puede verse condicionada por las relaciones de espesor entre las mismas, lo que se ha conocido tradicionalmente con "efecto escala "o denominado como "in situ properties", *Flaggs et al* [5]. Podría pensarse que lo importante es la predicción del fallo en la dirección dominado por la fibra, pues debería corresponder a la mayor solicitación. Sin embargo, un determinado laminado estará sometido a todo tipo de cargas y alguna no asociada a la dirección más reforzada puede tener un efecto devastador. El objetivo de este trabajo es investigar el comportamiento de laminados en la situación mencionada, lo que se ha denominado como laminados no convencionales, intentando explorar sobre ellos el efecto de la distribución de las láminas anteriormente mencionado.

2. DEFINICIÓN DE LAMINADOS Y ENSAYOS

Se han fabricado y ensayado a tracción 3 laminados de los que hemos llamado "no convencionales" (dominados por rotura de la matriz) y uno de tipo estándar (ya que éste incluye láminas con orientación 0°) con factor de repetitividad de cada lámina: n=1 y n=3, Tabla 1. Se ha usado material AS4/8552, siendo necesaria la colocación de tacones de fibra de vidrio en los extremos.

LAMINADO Nº	SECUENCIA DE APILADO
1	[45 , -15] _{<i>S</i>}
2	$[45_3, -15_3]_S$
3	[90, 45, −45] <i>s</i>
4	$[90_3, 45_3, -45_3]_S$
5	[0, 90, 45] _S
6	$[0_3, 90_3, 45_3]_S$
7	$[45, -15, 15, -45]_S$
8	$[45_3, -15_3, 15_3, -45_3]_S$

Tabla 1. Laminados ensayados

 Tabla 2. Resultados experimentales obtenidos de los ensayos: valores medios obtenidos a partir de los 5 especímenes ensayados de cada laminado

LAMINADO Nº	Ex±σ (GPa)	σ _R ±σ (MPa)	Er ±σ (%)
1	60,7 ±3,59	663,4 ±32,21	1,37 ±0,041
2	50,5 ±4,38	411,5 ±10,58	0,90 ±0,087
3	22,6 ±1,67	226,9 ±3,59	1,22 ±0,083
4	20,8 ±0,29	113,9 ±4,86	0,56 ±0,043
5	54,2 ±2,27	685,8 ±43,13	1,27 ±0,095
6	51,2 ±2,50	604,0 ±8,20	1,26 ±0,087
7	63,6 ±2,40	766,8 ±21,02	1,25 ±0,024
8	64,6 ±0,86	523,6 ±14,54	0,82

La Figura 1 muestra las diferentes roturas que se han producido en los especímenes ensayados, donde puede observar que en los laminados con n=1 se produce la rotura de



fibras en determinadas láminas mientras que con n=3 sólo tiene lugar el fallo de la matriz en todas las láminas. En la Tabla 2 aparecen los resultados de parámetros experimentales, módulo de Young (Ex), tensión (σ_R) y deformación de rotura (ε_R), valores medios con sus respectivas desviaciones típicas. En ellos puede apreciarse que en laminados con n=1 la rotura tiene lugar a una carga y deformación mayor que con n=3. Esto puede deberse a que en los laminados con n=1, todas láminas adyacentes a una cualquiera tienen una orientación distinta y se produce una mayor interacción entre ellas, inhibiéndose (retrasándose) la aparición del fallo. Esto ocurre en todos los laminados menos en el caso de los laminados nº5 y nº6, donde la diferencia es menos significativa. Esto es debido a que dichos laminados incluyen (son los únicos) láminas con orientación 0°, que son las que controlan el fallo del laminado en cuestión.



Fig. 1. Probetas ensayadas de los laminados nº1, nº2, nº3, nº4, nº7 y nº8

3. CRITERIOS DE FALLO Y PREDICCIONES

Los criterios usados corresponden a los más populares, *París et al [1]*: Máxima tensión (MT), Máxima deformación (MD), Tsai-Hill (T-H), Tsai-Wu (T-W), Hashin-Rotem (H-R), Hashin (H), Puck (P). Para predecir la rotura final del laminado se ha implementado un proceso de degradación, a medida que los criterios predicen el fallo de las láminas. Cuando se ha producido el fallo de una lámina, se ha procedido a degradar las propiedades de ésta, con un factor D=0,5, cuando el fallo tenía lugar en la matriz, y con de D=0,1, cuando falla la fibra. Se ha permitido durante este estudio hasta tres fallos de la matriz de cada lámina y solamente uno para el caso del fallo de la fibra. La Figura 2 muestra representaciones gráficas de las predicciones de tensión y deformación de fallo, al aplicar el criterio de Puck, para cada una de las secuencias de apilado y sus respectivas cargas de fallo experimentales. En ella se puede observar que las predicciones de dicho criterio se ajustan mejor al fallo experimental en el caso de los laminados nº5 y nº6, ya que en el resto se sitúan por encima de éstos. Las predicciones se ajustan siempre mejor a la carga de fallo experimental de los laminados con n=1, ya que ésta siempre es mayor que la de n=3.

La detección del FPL en los gráficos experimentales es bastante complicada, en algunos casos es imperceptible, por lo que la comparación de éstos con lo que predicen los





Fig. 2. Predicciones del criterio de Puck para cada uno de los laminados

LAMI	NADO	1	2	3	4	5	6	7	8
-	σful	286,5	169,8	125,6	79,5	522,6	292,4	-	-
E	E FUL	0,24	0,16	0,24	0,18	0,48	0,26	-	-
мт	σful	44	5,0	65,	3	11	8,7	648	,1
	E FUL	0,	79	0,2	7	0,	22	1,0	2
MD	σful	44	5,0	60,	2	10	9,8	648	,1
	E FUL	0,	79	0,2	5	0,	20	1,02	
тц	σful	441,4 64,6		6	117,7		422,0		
1-11	E FUL	0,	78	0,27		0,22		0,67	
T \A/	σful	474,4 59,1		1	107,8		350,3		
I-VV	E FUL	0,84		0,25		0,20		0,55	
Цр	σful	44	444,9 65,3		3	118,6		422,0	
	E FUL	0,	79	0,27		0,22		0,67	
LI (00)	σful	44	1,5	65,3		118,6		422	,0
п(80)	E FUL	0,79		0,27		0,22		0,6	7
DUCK	σful	45	2,4	65,3		118,6		440	,8
PUCK	E FUL	0,80		0,27		0,22		0,70	

Tabla 3. Resultados de las predicciones para el fallo a primera lámina de loslaminados, donde las tensiones están en MPa y las deformaciones en %

criterios debe entenderse solo a título indicativo. La Tabla 3 muestra las predicciones para FPL de todos los criterios para cada una de las secuencias de apilado, donde se aprecia que los resultados están todos en torno a un cierto valor, menos en el caso de los laminados nº7 y nº8, en los cuales las predicciones son más dispersas. Por otro lado, la Tabla 4 muestra las predicciones de FUL, las cuales están por encima de los resultados experimentales en el caso de los laminados nº3, 4, 7 y 8, mientras que para el caso de



LAMIN	IADO	1	2	3	4	5	6	7	8
F	σful	663,4	411,5	226,9	113,9	685,8	604,0	766,8	523,6
E	E FUL	1,37	0,90	1,22	0,55	1,27	1,25	1,24	0,82
NAT	σful	63	1,3	36	8,8	68	38,4	97	1,3
	E FUL	2,	26	2,	14	1	,44	1,	64
МП	σful	63	1,3	41	2,3	70)2,0	96	4,2
	E FUL	2,	26	2,	21	1	1,45		63
тц	σful	55	7,7	290,0		537,2		738,2	
1-11	E FUL	2,00		1,	67	1,12		1,25	
T \A/	σful	667,0		28	6,3	585,7		817,6	
1-00	E FUL	2,43		1,54		1,22		1,38	
ЦР	σful	60	607,3 368,8 688,4		38,4	971,3			
п-к	E FUL	2,	18	2,14		1,44		1,64	
ц(00)	σful	59	7,8	36	8,8	660,6		74	8,0
11(80)	E FUL	3,54		2,	2,14		1,38		26
DUCK	σful	67	4,2	36	5,9	68	35,5	94	4,3
PUCK	E FUL	2,	96	2,	12	1	,44	1,	65

Tabla 4. Resultados de las predicciones para el fallo a última lámina de los laminados, donde las tensiones están en MPa y las deformaciones en %

Tabla 5. Resultados de las predicciones aplicando límites de deformación					
experimental de los laminados, donde las tensiones están en MPa y las					
deformaciones en %					

LAMINA	ADO	1	2	3	4	5	6	7	8
E	σ	663,4	411,5	227,0	113,9	685,8	604	766,8	523,6
	3	1,37	0,90	1,22	0,56	1,27	1,26	1,25	0,82
МТ	σ	556,5	443,5	170,6	102,4	422,3	422,3	648,1	648,1
	3	1,33	0,9	0,87	0,45	0,86	0,86	1,02	1,02
MD	σ	556,5	443,5	155,2	127,8	465,7	465,7	648,1	648,1
	3	1,33	0,9	0,79	0,55	0,94	0,94	1,02	1,02
тц	σ	429,8	402,6	160,9	93,76	537,2	537,2	738,2	422
1-11	3	1,21	0,81	0,82	0,41	1,12	1,12	1,24	0,67
T \\/	σ	511,2	474,4	134,5	105,8	585,7	585,7	350,3	350,3
1-00	3	1,03	0,84	0,69	0,46	1,22	1,22	0,55	0,55
ЦР	σ	469,3	444,9	170,6	94,3	407,2	407,2	422	422
п-к	3	1,32	0,88	0,87	0,41	0,83	0,83	0,67	0,67
11 (90)	σ	549,4	441,5	170,6	94,3	407,2	407,2	422	422
п (80)	3	1,32	0,83	0,87	0,41	0,83	0,83	0,67	0,67
DUCK	σ	506	452,4	170,6	92,8	404	404	440,8	440,8
PUCK	3	1,02	0,8	0,87	0,4	0,83	0,83	0,7	0,7

los 5 y 6 se ajustan de forma adecuada, al igual que con el 1. Sin embargo las predicciones superan los resultados experimentales de fallo para el laminado 2. Las



predicciones de los criterios, en algunas ocasiones proporcionan deformaciones excesivas que no aparecen experimentalmente. En la Tabla 5 se observa que los valores de las predicciones imponiendo límite experimental se ajustan más a los laminados con n=3 que con n=1, ya que estos últimos no superan los valores experimentales.

Tabla 5. Electo escala que tiene lugar entre los faminados							
Efecto Escala	∆nº1 y nº2	∆nº3 y nº4	∆nº5 y nº6	∆nº3 y nº4			
σr	1,61	2	1,14	1,46			
εr	1,52	2,21	1	1,51			

 Tabla 5. Efecto escala que tiene lugar entre los laminados

		FUL				
Nº	Laminado	Sin límite de deformación	Límite de deformación de los ensayos			
1 y 2	[45n°,-15n°]s	n=1	n=3			
3 y 4	[90n°,45n°,-45n°]s	n=1	n=3			
5 y 6	[0n°,90n°,45n°]s	n=1 y n=3	n=1 y n=3			
7 v 8	[45n° -15n° 15n° -45n°]s	n=1	n=3			

Tabla 6. Ajuste de las predicciones con respecto a los resultados experimentales

4. DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

Es remarcable la diferencia de carga y de deformación de rotura que tiene lugar entre los laminados con la misma secuencia de apilado y diferente factor de escala (n=1 y n=3). Para medir esta diferencia se define el factor Δ , como el cociente del valor de un determinado parámetro cuando n=1 y n=3, representando este valor el denominado "efecto escala". En la Tabla 5 se aprecia que sufren un mayor efecto escala los laminados n°3 y n°4, que están formados por láminas débiles (45° y 90°), mientras que los laminados n°5 y n°6 resultan menos afectados, siendo el efecto escala inapreciable, lo que puede atribuirse a que poseen en su secuencia de apilado láminas fuertes (0°). Por otro lado, la Tabla 6 resume el hecho de que las predicciones de los criterios sin imponer ningún tipo de límite, se ajustan mejor a los resultados experimentales de los laminados con n=1, mientras que cuando se limitan con la deformación experimental, se ajustan a los laminados con n=3.

REFERENCIAS

1. PARÍS, F, CAÑAS, J, MARÍN, J.C. y BARROSO, A., (2011) Introducción al análisis y diseño con materiales compuestos, Escuela Superior de Ingenieros, Sevilla.

2. PARÍS, F. (2001). A Study of Failure Criteria of Fibrous. Composite Materials, *NASA/CR2001-210661*.

3. PARÍS, F, CORREA, E., CAÑAS, J. (2003), Micromechanical view of failure of the matrix in fibrous composite materials. Comp. Science and Technology 63, 1041–1052.

4.-SODEN, P.D., KADDOUR, A.S., HINTON, M. C. (2004) Recommendations for designers and researchers resulting from the World Wide Failure Exercise, *Failure Criteria in Fibre Reinforced Polymer Composite*, pp. 1123-1151.

5. FLAGGS, D. L., KURAL, M. H. (1982) Experimental Determination of the In Situ Transverse Lamina Strength in Graphite/Epoxy Laminates, J. Com. Mat., Vol 16 p.103.



Aplicación de la integral *J* para determinar la tenacidad a la fractura en modo II mediante el ensayo C-ELS

M. Pérez¹, J. Renart¹, C. Sarrado¹, A. Turon¹, J. Costa¹, A. Rodríguez-Bellido² Departamento EMCI, Grupo de investigación AMADE, Universitat de Girona. Composite Technology, Materials and Processes, AIRBUS Operations S.L. Getafe, España.

RESUMEN

El ensayo C-ELS (*Calibrated End-Loaded Split*) se utiliza para determinar la tenacidad a la fractura en modo II en materiales compuestos de polímeros reforzados con fibras unidireccionales. Las normas existentes para este tipo de ensayo proponen métodos de reducción de datos basados en la mecánica de la fractura lineal y elástica (LEFM).

La principal hipótesis de la LEFM es que la deformación en el frente de grieta es lineal y que la zona de proceso de fallo (FPZ) es pequeña en comparación con las dimensiones de la probeta. Sin embargo, en ensayos de fractura en modo II de uniones adhesivas (UA) se obtienen grandes zonas de proceso de fallo debido a la plasticidad en el adhesivo. Por consiguiente, pueden cometerse errores importantes en la determinación de la tenacidad a la fractura.

En este trabajo se ha desarrollado una metodología para determinar la tenacidad a la fractura en modo II mediante el ensayo C-ELS teniendo en cuenta grandes zonas de proceso de fallo. El método se fundamenta en la teoría de la integral J, en la que se considera el frente de grieta como una zona cohesiva.

El método desarrollado se ha validado comparando tenacidad a la fractura obtenida, en probetas de deslaminación dónde la FPZ es pequeña, con los métodos basados en teorías de la LEFM que propone la norma.

PALABRAS CLAVE: Tenacidad a la fractura, Integral J, Modo II, C-ELS.

1. INTRODUCCIÓN

Las normas de ensayo C-ELS (*Calibrated End-Loaded Split*) existentes, ISO 15114 [1] y AITM1.0068 [2] se usan para determinar la tenacidad a la fractura en modo II en materiales compuestos de matriz polimérica reforzados con fibras unidireccionales. Estas normas están basadas en asunciones de la mecánica de la fractura lineal y elástica (LEFM) dónde se asume que la zona de proceso de fallo (FPZ) es pequeña respecto a las dimensiones de la probeta y dónde la longitud de la grieta debe ser medida o estimada.



Debido a la propagación a cortante de la grieta y el tamaño de la zona de proceso, la determinación de la longitud de grieta a través de los métodos ópticos convencionales es complicada y altamente dependiente del técnico que realiza los ensayos. Además, si se utiliza este ensayo en uniones adhesivas, la FPZ debe tenerse en cuenta en el análisis, de manera que las hipótesis de la LEFM en que se basan estas normas dejan de ser válidas.

En este trabajo se ha desarrollado un método alternativo de reducción de datos en que se toman en consideración grandes tamaños de proceso de fallo (FPZ). El método se basa en la integral *J* desarrollada por *Rice* [3]. Para poder validar el método, se han realizado ensayos con probetas de deslaminación donde la zona cohesiva es pequeña y por lo tanto, los métodos basados en LEFM aplicables y se han comparado los resultados entre ellos.

2. FORMULACIÓN ANALÍTICA

La integral *J* se define como una integral de contorno independiente del camino que, solucionada alrededor de la punta de una grieta en un material no lineal y elástico, equivale a la energía disponible para la fractura. Aunque existen varias soluciones analíticas de la integral *J* para ensayos de tenacidad a la fractura en modos I, II y mixto I-II [3-6], los autores de este trabajo no tienen conocimiento de que se haya publicado ninguna metodología para el ensayo C-ELS.

Estas soluciones analíticas de la integral J se pueden obtener seleccionando un camino de integración cerrado alrededor del frente de grieta. Este camino puede ser arbitrario siempre y cuando esté suficientemente alejado del frente de grieta. En trabajos anteriores [3-6] el camino escogido es el contorno de la probeta, de manera que se obtiene una ecuación de J que depende de las cargas aplicadas y de las rotaciones en los puntos de aplicación de la carga y los soportes.

En el caso particular del ensayo C-ELS se aplica una carga vertical en la probeta en el extremo de la pre-grieta y se fija el otro extremo a un carro móvil que permite el movimiento libre de la probeta respecto el eje horizontal e impide que se desplace verticalmente. Para evitar tener que medir o estimar las fuerzas de reacción inducidas por el sistema de anclaje (carro móvil del utillaje C-ELS), el camino se ha definido a lo largo del contorno de la probeta y se ha realizado un corte en la sección transversal *S-S'* tal y como se indica en la figura 1. La sección *S-S'* se ha escogido suficientemente alejada del frente de grieta inicial y de la zona de anclaje de la probeta con el objetivo de evitar las concentraciones de tensiones ocasionadas por el sistema de anclaje y asegurar que ésta se halla en una región dónde el material se comporta lineal y elásticamente.



Fig. 1. Caminos de integración considerados en el ensayo C-ELS para del cálculo de la integral J.



La solución de *J* para el ensayo C-ELS propuesta en este trabajo se obtiene mediante la solución analítica de la integral a lo largo del camino representado en la figura 1. Dado que *J* es una integral de contorno independiente del camino, $J_{\Gamma a} + J_{\Gamma b} + J_{\Gamma c} + J_{\Gamma d} + J_{\Gamma e} + J_{\Gamma f} + J_{\Gamma g} = J_{TIP}$. El valor de J a lo largo de los caminos Γ_b , Γ_c , Γ_d , Γ_e y Γ_f es nulo, de manera que las únicas contribuciones provienen de solucionar la integral a lo largo de la sección transversal *S-S'* (camino Γ_a) y en el punto de aplicación de la carga (camino Γ_g).

Teniendo en cuenta las siguientes hipótesis/condiciones: i) no hay fricción entre brazos de la probeta, ii) el laminado es unidireccional, iii) condiciones de deformación plana y, iv) las deformaciones transversales a la dirección de la fibra (ε_{22}) son despreciables, la solución de J para el C-ELS es:

$$J_{CELS} = -\frac{3}{5} \frac{P^2}{G_{12} b^2 h} + \frac{P}{b} (tan(\theta_g) - tan(\theta_p)) + \int_0^{2h} \left[-\frac{1}{2} E_{11} \varepsilon_{11}^2 \right] dy \qquad (1)$$

Donde *h* es la mitad del grosor de la probeta, *b* es el ancho, G_{12} el módulo cortante, E_{11} el módulo de Young, *P* la fuerza aplicada, θ_p el ángulo girado en el punto de aplicación de carga, θ_g el giro de la sección *S*-*S*' y ε_{11} las deformaciones longitudinales a lo largo de la sección *S*-*S*'.

La ecuación (1) es válida sólo en los casos dónde los desplazamientos son pequeños, sin embargo, puede adaptarse para grandes desplazamientos modificando el sistema de referencia del frente de grieta y del punto de aplicación de la carga.

3. MÉTODO EXPERIMENTAL

Con el objetivo de validar el método de reducción de datos propuesto, se han realizado 5 ensayos de deslaminación según el procedimiento de la norma AITM1.0068 [2]. Las probetas son de matriz polimérica reforzada con fibra de carbono (AS4/8852) con módulo de Young longitudinal de 120.9 GPa y módulo cortante es de 4.6 GPa y de dimensiones 3 mm de espesor y 25 mm de ancho.

Debido a que las probetas tienen sólo 3 mm de espesor, los desplazamientos y ángulos girados en el punto de aplicación de la carga durante el proceso de propagación son grandes, así que para el cálculo de integral J, se ha adaptado la ecuación (1) modificando el sistema de referencia.

Se han comparado los resultados del método de la integral *J* con los de métodos propuestos por la norma, basados en la mecánica de la fractura lineal y elástica. Para este tipo de probetas, los resultados obtenidos por ambos métodos deberían ser los mismos, puesto que, al tratarse de deslaminación, la FPZ es pequeña en comparación con las dimensiones de la probeta.

Para realizar la comparación se ha monitorizado la longitud de grieta en una cara de la probeta (cara A) y las deformaciones longitudinales de la sección *S-S'* se han medido de forma experimental mediante correlación digital de imágenes (DIC) en la otra cara de la probeta (cara B). Dicho perfil de deformaciones se ha usado para resolver numéricamente la integral en el último término de la ecuación (1). Además, se han



situado dos inclinómetros en el punto de aplicación de la carga (θ_p) y en la sección S-S' (θ_g) para medir los ángulos girados.

La figura 2 muestra el montaje experimental de los ensayos con los inclinómetros, y el utillaje C-ELS utilizado.



Fig. 2. Montaje experimental del ensayo C-ELS.

4. RESULTADOS

Los resultados de la integral *J* se han comparado con los resultados del método del área $(G_{IIC}$ -área) [1] y el método de teoría de vigas corregido con uso de longitud efectiva de grieta $(G_{IIC}$ -CBTE) propuesto por la norma de ensayos C-ELS [2].

En la figura 3 se muestra la curva R de una probeta en función de la longitud de grieta. Aunque los resultados de la integral *J* no dependen de la longitud de grieta, éstos se han representado en función de la longitud de grieta medida en la cara A para poder compararlos. Los valores de integral *J* se han relacionado con los valores de G_{IIC} -CBTE a través del valor de desplazamiento en cada punto de propagación.



Fig. 3. Resultados experimentales de una probeta. Tenacidad a la fractura en cada punto de propagación de grieta.



Tal y como se esperaba al tratarse de un ensayo de deslaminación, los resultados basados en la LEFM se asemejan a aquellos calculados a partir de la teoría de integral *J*, puesto que la FPZ es pequeña.

En la figura 4 se comparan los valores de tenacidad a la fractura obtenidos mediante el método de integral J, G_{IIC} -CBTE y G-área de cada una de las probetas ensayadas, así como el promedio y la desviación estándar del lote.



Fig. 4. Comparación de resultados del lote. Método integral *J*, G_{IIC}-CBTE y G_{IIC}área.

Los puntos blancos son los resultados individuales de cada probeta (promedio de los puntos de propagación). Los puntos negros representan el resultado promedio del lote de probetas; las barras de error la desviación estándar. La línea horizontal representa el valor promedio del método del área para el lote de probetas, y la zona sombreada en gris representa la desviación estándar. Para cada probeta se ha obtenido un único valor de G_{IIC} -área.

La dispersión de los puntos de propagación en los resultados de integral J de cada probeta es más grande que en el caso de G_{IIC}-CBTE debido al ruido de la señal de salida y a la menor frecuencia de adquisición del sistema DIC. A pesar de ello, el coeficiente de variación entre los valores promedios de la integral J es inferior al 4%.

Los valores de integral *J* se corresponden con los valores G_{IIC} -CBTE y G_{IIC} -área obtenidos. El promedio de la integral *J* resulta un 0.06% inferior al método del área y un 3.7% inferior al método CBTE. La similitud entre los resultados de los métodos analizados está de acuerdo con la premisa teórica de que, ante FPZ pequeñas, el resultado obtenido mediante métodos basados en la LEFM y en la integral *J* deben proporcionar el mismo resultado.



5. CONCLUSIONES

Se ha desarrollado un procedimiento de ensayo y reducción de datos basado en la integral *J* para el ensayo C-ELS válido para grandes zonas de proceso de fallo así como grandes desplazamientos.

El método se ha validado ensayando probetas de deslaminación y comparando los resultados con métodos basados en la teoría de LEFM obteniendo errores inferiores al 4% entre ellos.

Con el método propuesto no es necesario medir la longitud de grieta, eliminando así los errores subjetivos dependientes del técnico que realiza el ensayo. Se pretende aplicar el método propuesto en uniones adhesivas dónde las FPZ son grandes en comparación con las dimensiones de la probeta y en donde, por lo tanto, no es posible aplicar métodos basados en la teoría de LEFM.

AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer AIRBUS Operations S.L. por facilitar las muestras para esta investigación, también a los Ministerios de Ciencia e Innovación y de Economía y Competitividad españoles por los proyectos RTC-2014-1958-4 y MAT2012-37552-C03-03, proyecto parcialmente financiado por la UE con fondos FEDER.

REFERENCIAS

- 1. ISO 14115:2014, Fibre-reinforced plastic composites Determination of the mode II fracture resistance for unidirectionally reinforced materials using the calibrated end-loaded split (C-ELS) test and an effective crack length approach. *International Standards Organization*, 2014.
- 2. AITM1-0068:2014 Carbon Fibre Reinforced Plastics Determination of mode II fracture toughness energy of bonded joints (G_{IIC} Test). *Airbus Test Method*, 2014.
- RICE, J.R. (1968) A Path Independent Integral and the Approximate Analysis of Strain Concentration by Notches and Cracks J. *Journal of Applied Mechanics*, vol. 35, pp. 379-386.
- 4. HOGBERG, J. SORENSEN, B. F. STIGH, U. (2007) Constitutive behaviour of mixed mode loaded adhesive layer, *International Journal of Solids and Structure*, 44, pp. 8335-8354.
- 5. STIGH, U. SVANTE ALFREDSON, K. BIEL, A. (2009) Measurement of cohesive laws and related problems. *IMECE2009-1047*, pp. 13-19.
- 6. SARRADO, C. TURON, A. RENART, J. COSTA, J. An experimental data reduction method for the Mixed Mode Bending test based on the J-integral approach, *Composites Science and Technology (Under review).*



Obtención de curvas continuas de crecimiento de grieta en ensayos ENF a fatiga mediante la determinación de la flexibilidad en tiempo real

L. Carreras, J. Renart, J. Costa, A. Turon AMADE, Escola Politècnica Superior, Universitat de Girona.

RESUMEN

Las curvas de velocidad de crecimiento de grieta bajo cargas cíclicas proporcionan información sobre la tolerancia al daño de los materiales compuestos en condiciones de servicio. Actualmente, la obtención de curvas de crecimiento de grieta en ensayos de modo II es muy costosa porque se requieren varios ensayos para construir una curva completa y requiere de una constante intervención del técnico. El presente trabajo propone una nueva metodología que combina la medida de la flexibilidad en tiempo real durante el ensayo con la aplicación de un desplazamiento máximo no constante. Con la metodología propuesta, se logra caracterizar de manera continua la propagación a fatiga de grietas interlaminares y reducir significativamente el coste de la caracterización.

PALABRAS CLAVE: Fatiga, tenacidad a la fractura, modo II, ensayo ENF.

1. INTRODUCCIÓN

Con el fin de obtener información sobre la tolerancia al daño de los materiales compuestos en condiciones de servicio se realizan ensayos de caracterización de la tenacidad de fractura bajo cargas cíclicas. Estos ensayos de deslaminación a fatiga se dividen en dos grupos: ensayos de iniciación de la deslaminación, con los que se obtiene el número de ciclos necesarios para que la grieta empiece a propagarse, y los ensayos de propagación de grieta, en los que se obtiene la velocidad de crecimiento de grieta. En ambos ensayos se representan los resultados en función de la energía disponible para la fractura.

Las cargas de fatiga consisten en cargas cíclicas sinusoidales. Si el ensayo es controlado por desplazamiento, la solicitación de la probeta en función del número de ciclos viene definida por el valor de desplazamiento máximo y el ratio de amplitud (R):

$$R = \frac{\delta_{max}}{\delta_{min}} \tag{1}$$

donde, δ_{max} y δ_{min} se muestran en la Figura 1.



Fig. 1. Evolución cíclica de la solicitación

En los ensayos de propagación de grieta es necesario determinar la longitud de grieta (*a*) en función del número de ciclos transcurridos para poder obtener la velocidad de crecimiento (da/dN). Este parámetro se representa en función de la energía disponible para la fractura máxima (G_{max}) . Tal y como se muestra en la Figura 2, la curva obtenida se puede dividir en tres regiones: la región próxima al valor umbral (G_{th}) por debajo del cual no hay propagación de grieta (I), la región que satisface la ley de Paris (II) y la región próxima al valor crítico de tenacidad de fractura crítica (G_c) . Dadas las dificultades para monitorizar la longitud de grieta real durante un ensayo de fatiga, a menudo se realiza una estimación de este parámetro a través de la medida de la flexibilidad de la probeta. Dicha relación se determina mediante un ensayo de calibración de la flexibilidad previo.



Fig. 2. Curva de velocidad de crecimiento de la grieta en función de la energía disponible para la fractura máxima de ciclo

El procedimiento habitual [2-4] consiste en parar el ensayo cada cierto intervalo de ciclos transcurridos y realizar la medición directa de la longitud de grieta ópticamente, lo que significa que la precisión de los resultados obtenidos depende de la frecuencia en la que se realicen estas mediciones. Alternativamente, J. Renart et al. [5] desarrollaron una metodología para estimar la longitud de grieta mediante la medición en tiempo real de la flexibilidad de los brazos de la probeta. Este método permite obtener curvas continuas de velocidad de crecimiento de grieta en ensayos de doble biga en voladizo (DCB). Dadas las condiciones geométricas y de carga para este tipo de ensayos, la energía disponible para la fractura decrece a medida que la grieta avanza bajo solicitaciones de desplazamiento máximo constante. De este modo, da/dN decrece hasta que la propagación se detiene, pudiendo llegar a determinar el valor umbral G_{th} . Sin embargo, cuando se utiliza la misma metodología en ensayos de modo II, como el ensayo de flexión a 3 puntos con entalla final (3ENF), sólo se puede obtener una parte de dicha curva debido a que, a medida que la grieta avanza, la energía disponible para la fractura asciende hasta llegar a un máximo a partir del cual vuelve a descender, ver



Figura 3.a. Este hecho implica, como se observa en la Figura 3.b, que el mismo segmento de la curva de velocidad de crecimiento es analizado dos veces, una en sentido ascendente, y otra en sentido descendiente.

Por consiguiente, se establece la necesidad de llevar a cabo un gran número de ensayos a diferentes niveles de G_{max} . Por otra parte, se hace prácticamente imposible precisar con exactitud en qué condición de carga se encuentra el umbral por dos motivos: en primer lugar, a medida que G_{max} se acerca a G_{th} el segmento de curva de velocidad de crecimiento analizado en un solo ensayo se acorta, y en segundo lugar, el hecho de que el primer tramo del ensayo tenga sentido ascendente significa que, para poder determinar el valor G_{th} , la condición de carga inicial del ensayo debe ser exactamente igual al umbral, puesto que en condiciones de cargas inferiores a éste, la grieta no conseguirá propagar, mientras que en condiciones de carga superiores, el segmento da/dN registrado pertenecerá a la región II.



Fig. 3. a) Energía disponible para la fractura en función de la longitud de grieta en un ensayo 3ENF b) Segmento de la curva obtenido con δ_{max} constante.

En este trabajo se presenta una metodología que permite obtener curvas continuas de velocidad de crecimiento de grieta en ensayos de fatiga ENF mediante la aplicación de un desplazamiento máximo de ciclo variable tal que la energía disponible para la fractura, así como la velocidad de crecimiento de grieta, decrezcan a medida que la grieta avance.

2. METODOLOGÍA

2.1 Procedimiento experimental

La solución propuesta en este trabajo consiste en realizar un ensayo de modo II a fatiga aplicando un desplazamiento máximo no constante, que varía en función del número de ciclo, manteniendo constante el ratio de amplitud (R). Este desplazamiento máximo de ciclo variable se calcula en función de la longitud de grieta de forma que se pueda medir la velocidad de crecimiento de grieta en un intervalo de tenacidad de fractura, tal y como se muestra en la Figura 4, desde un valor máximo (G_{high}), al inicio del ensayo con una longitud de grieta inicial (a_0), hasta un valor mínimo (G_{low}) al final del ensayo, establecido por la llegada de la grieta a la zona de influencia del brazo de carga. Se



considera que el tramo de probeta que no se encuentra bajo la influencia del brazo de aplicación de la carga abarca el 90% de la mitad de la distancia entre soportes (L).



Fig. 4. El desplazamiento máximo de ciclo se establece tal que la energía disponible para la fractura decrezca a medida que la grieta avance

Se utiliza una estimación de los parámetros de la ley de Paris para reescribir δ_{max} en función del número de ciclo. Finalmente, durante el ensayo se lleva a cabo el control por desplazamiento mediante una variable interna y la opción de canales calculados del software MTS Test Star System.

2.2 Configuración de los ensayos experimentales

Para el presente trabajo se han realizado ensayos ENF de fatiga en condiciones de desplazamiento máximo constante y de desplazamiento máximo variable. El ratio de amplitud de la carga considerado es R = 0.1 y la frecuencia, de 5Hz. Las condiciones de carga iniciales de los ensayos en términos del porcentaje de energía disponible para la fractura máxima de ciclo sobre el valor crítico se muestran en la tabla 1.

rubiu 1. Elisayos El (1 realizados					
	Ensayos con δ_{max} constante	Ensayos con δ_{max} variable			
G _{IImax} /G _{IIc}	80%, 60%, 35%, 17%	80 to 10% (2 probetas)			
		70 to 30% (2 probetas)			
		60% to 10			

Tabla 1. Ensayos ENF realizados

Para la realización de los ensayos se han utilizado probetas de material polímero reforzado con fibras de carbono (CFRP) unidireccionales con las siguientes dimensiones: 200 mm de longitud, 25 mm de ancho y 3 mm de espesor. La distancia entre soportes considerada en el ensayo ha sido de 120 mm. La longitud inicial de grieta para los ensayos de desplazamiento máximo constante ha sido de 45 mm y de 35 mm para los de desplazamiento máximo variable.

3. RESULTADOS

Mediante los ensayos ENF de fatiga con δ_{max} variable se han obtenido curvas continuas de velocidad de crecimiento de grieta para intervalos de G_{max} en ensayos ENF que cubren hasta el 75% de la región II, como la que se muestra en la Figura 5,



para una G_{max} inicial del 80% de la tenacidad crítica de fractura (G_c). Asimismo, en la Figura 5 se puede observar que la porción de curva cubierta por los tres ensayos con δ_{max} constante es notoriamente inferior.



Fig. 5. Curva continua de velocidad de crecimiento de grieta.



Fig. 6. Región II de las curvas de velocidad de crecimiento de grieta.

De los resultados se observa que no se alcanza un valor constante de G_{max} en el umbral puesto que, para ello, debería mantenerse constante δ_{max} al final del ensayo, dado que el cálculo de G_{max} incluye el parámetro δ_{max} . El tiempo transcurrido desde el inicio del ensayo y el momento en que la propagación se detuvo fue de 20 horas, muy inferior al de los tres ensayos de fatiga a desplazamiento constante.

Para comprobar que el valor umbral G_{th} fue determinado correctamente, se hizo un ensayo de iniciación con una energía disponible para la fractura inicial inferior, al 17%



 G_c , y después de 2,5·10⁶ ciclos no se había producido ningún crecimiento notable de la grieta. Finalmente, la Figura 6 muestra la región II de las curvas de velocidad de crecimiento obtenidas en los diferentes ensayos realizados.

4. CONCLUSIONES

Se ha desarrollado una metodología para obtener curvas continuas de velocidad de crecimiento de grieta para los ensayos ENF a fatiga mediante la aplicación de un desplazamiento máximo de ciclo variable y la medición de la flexibilidad en tiempo real. Se ha llevado a cabo una campaña de ensayos experimentales con los que se ha logrado observar el umbral de propagación, G_{th} , con tiempos de ensayo muy reducidos. El valor de G_{th} obtenido está en concordancia con los resultados obtenidos en los ensayos de iniciación de la propagación. Además, la metodología presenta una gran repetitividad de resultados entre ensayos con condiciones de carga aplicada diferentes.

AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer al Gobierno Español la financiación de este trabajo mediante los proyectos DPI2012-34465 y MAT2012-37552-C03-03, proyecto parcialmente financiado por la Unión Europea con Fondos FEDER.

REFERENCIAS

- 1. BAK, B.L.V., SARRADO, C., TURON, A., COSTA, J. (2014). Delamination Under Fatigue Loads in Composite Laminates: A Review on the Observed Phenomenology and Computational Methods *en Applied Mechanics Reviews*, Vol. 66, 060803.
- 2. BRUNNER, A.J., STELZAR, S., PINTER, G., TERRASI, G.P. (2012). Mode II fatigue delamination resistance of advanced fiber-reinforced polymer-matrix laminates: Towards the development of a standardized test procedure *en International Journal of Fatigue*, 50, pp.57-62.
- AL-KHUDAIRIA, O., HADAVINIAA, H., WAGGOTTB, A., LEWISA, E., LITTLEB, C. (2015) Characterizing mode I/mode II fatigue delamination growth in unidirectional fibre reinforced polymer laminates *en Materials & design*, Vol. 66, Part A, pp. 93–102
- 4. YUN, X.Y., XIONG, J.J., SHENOI, R.A. (2014) Fatigue-driven model for mode II interlaminar delamination propagation of fibre/epoxy-reinforced composite laminates under three-point end-notched flexure *en Journal of composite materials*, 0021998314554126
- 5. RENART, J., VICENS, P., BUDHE, S:, COSTA, J., MAYUGO, J:A:, RODRIGUEZ-BELLIDO, A. (2015) An automated methodology to perform mode II delamination tests under fatigue loading based on the real time monitoring of the specimen's compliance. *Enviado a International Journal of Fatigue*.



Comportamiento mecánico de hormigones reforzados con fibras de vidrio tipo AR

A. Argüelles¹, F. López-Gayarre¹, S. Rubiera¹, J. Viña² L. Chacón³

1. Departamento de Construcción e Ingeniería de Fabricación, Universidad de Oviedo, Gijón (España).

- 2. Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica, Universidad de Oviedo, Gijón (España).
 - 3. Univ. Central de Venezuela, Esc. de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de los Materiales, Ciudad Universitaria, Los Chaguaramos, Caracas, (Venezuela)

RESUMEN

La utilización de hormigones reforzados con fibras de distintos materiales, se está extendido en las últimas décadas, la incorporación de estos refuerzos lleva asociada una modificación de su respuesta mecánica sin aumento significativo de peso. En este trabajo se estudia la resistencia frente a compresión, tracción indirecta por compresión y tracción por flexión de hormigones reforzados con fibras de vidrio álcali-resistentes (AR). Para ello, se utilizan tres longitudes de fibra distintas (13, 25 y 30-36 mm) y tres dosificaciones (2, 4 y 6 kg/m³) buscando la relación óptima entre estos parámetros.

Se ensayan a compresión, tracción indirecta y flexión probetas de hormigón sin fibras y con fibras en todas las posibles combinaciones de estos parámetros. Los resultados muestran que el comportamiento a compresión del hormigón se ve poco afectado por la adición de fibras, mejorando levemente con tamaños de fibra de 13 y 25 mm y con las dosificaciones más altas. La respuesta del material frente a tracción indirecta mejora en todos los casos con el refuerzo, especialmente con las fibras más cortas. En cuanto a su límite de proporcionalidad (LOP) extraído de ensayos a flexión de probetas entalladas, los resultados obtenidos con el hormigón reforzado con fibras de más longitud son peores respecto a los del hormigón sin fibras. Se produce, sin embargo, cierta mejoría con las fibras de 13 y 25 mm y con las dosificaciones de 4 y 6 kg/m³. En conclusión, la adición de fibra de vidrio AR al hormigón, en general, mejora su comportamiento, hasta una longitud umbral.

PALABRAS CLAVE: hormigón, fibra, dosificación, fractura.

1. INTRODUCCIÓN

El hormigón es un material compuesto formado por una matriz frágil que envuelve un esqueleto de áridos dando lugar a una serie de defectos y fisuras internas que rigen su comportamiento.

Debido a esta naturaleza, el principal problema del hormigón es su baja resistencia a tracción y su gran fragilidad. Para mejorar su comportamiento, el hormigón se puede



reforzar con distintos tipos de fibras: acero, polipropileno, carbono, vidrio...

Las fibras de acero ya son ampliamente utilizadas y sus efectivas ventajas en el comportamiento del hormigón son perfectamente conocidas [1, 2], sin embargo, las alternativas ofrecidas por otros tipos de fibra cobran cada día más interés [3].

La fibra de vidrio es ligera, barata y tiene una elevada resistencia a la tracción, aunque su utilización aún se limita a aplicaciones no estructurales o semiestructurales. Además el reciente desarrollo de las fibras de vidrio álcali-resistentes (AR) evita el deterioro producido sobre ellas por los álcalis del cemento.

Aún hay pocos estudios realizados sobre hormigón con fibra de vidrio AR. Entre ellos, Tassew et al [4] estudian las propiedades mecánicas del hormigón reforzado con fibra de vidrio para distintas matrices cementicias, longitudes de fibra y dosificaciones. Por lo general, observaron poca influencia del refuerzo en la resistencia a la compresión y en el módulo de elasticidad pero dio lugar a incrementos significativos en la resistencia a flexión y a cortante, independientemente del tipo de matriz o de la longitud de las fibras. Los resultados también muestran que la tenacidad a compresión, flexión y cortante aumentan al incrementar la dosificación de las fibras, mientras que la trabajabilidad disminuye.

Por otra parte, Puertas et al [5] estudian el comportamiento de morteros reforzados con fibra de vidrio AR. Ensayan el material a compresión, flexotracción, tenacidad y resistencia a impacto. De sus resultados se deducen cambios ligeros en el comportamiento resistente del hormigón debido a la adición de fibra AR. Sin embargo, se observan considerables mejoras en la retracción al secado de cementos de escoria activada alcalinamente. Barluenga et al [6] también observan esta disminución de la retracción al secado en hormigones estándar y autocompactantes debida a la adición de fibras de vidrio AR.

Enfedaque et al [7] se apoyan en la correlación de imagen digital (DIC) para estudiar el comportamiento del hormigón reforzado con fibra de vidrio. Realizan ensayos de flexión analizando el CMOD y concluyen que las mejoras introducidas por la adición de fibras se producen en la sección de agrietamiento post-pico.

También Mobasher et al [8] realizan ensayos de flexión en hormigón reforzado con tres tipos de fibras: macrosintéticas, de vidrio y de acero. Estudian distintas longitudes de fibra y dosificaciones. En el caso de las fibras de vidrio observaron poca influencia de la longitud de las fibras en la rigidez y en la deflexión a la carga máxima de flexión. Sin embargo, se apreciaron mejoras en la resistencia a flexión al aumentar la longitud de las fibras de 12 a 25 mm. Por otra parte, la tenacidad sufre una disminución marginal al aumentar la longitud de fibra.

Dada la falta de acuerdo en las conclusiones de los resultados experimentales publicados, en este trabajo se intenta ahondar en este campo, analizando la respuesta mecánica de un material compuesto de hormigón reforzado con fibra de vidrio AR. El objetivo principal de este estudio es determinar la influencia de la longitud de las fibras y de la dosificación en las propiedades mecánicas del compuesto. Para ello se analiza el



comportamiento a compresión, tracción indirecta y flexión de un hormigón reforzado con tres longitudes de fibra distintas: 13, 25 y 30-36 mm y tres dosificaciones: 2, 4 y 6 kg/m³, comparándolo con el del hormigón sin refuerzo.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1 Materiales y probetas

Para el desarrollo del programa experimental se ha empleado un hormigón compuesto por cemento Portland tipo CEM III/A 42.5 SR, grava AG-6/20-T-C y arena AF-0/4-T-C. El agua utilizada para el amasado fue obtenida del abastecimiento público municipal.

El refuerzo consiste en fibras de vidrio álcali-resistentes AR V-12 AM con la composición química que se especifica en la Tabla 1.

Tabla 1. Composición de la nora de vidrio denizada							
Composición	SiO ₂	ZrO_2	CaO	Al_2O_3	Na ₂ O	K ₂ O	Fe ₂ O ₃
% en peso	>58.7	19.1	6.1	< 0.3	13.7	1.67	< 0.5

Tabla 1. Composición de la fibra de vidrio utilizada

Utilizando fibras de las tres longitudes indicadas y añadiéndolas al hormigón a las tres diferentes dosificaciones, se fabrican nueve amasadas distintas con cada combinación de parámetros, además del hormigón sin fibras considerado de control.

2.2 Metodología de ensayo

Para caracterizar el comportamiento del material con las distintas amasadas, se realizaron tres tipos de ensayos: compresión, tracción indirecta y de resistencia a tracción por flexión.

Los ensayos de compresión se realizaron sobre probetas cilíndricas de 15x30 cm siguiendo las normas UNE-EN 12390-3 [9] y UNE-EN 12390-4 [10]. El mismo tipo de probeta fue utilizado en los ensayos de tracción indirecta, regidos por la norma UNE-EN 12390-6 [11]. Para los ensayos de tracción por flexión para la determinación de la resistencia a tracción por flexión, (límite de proporcionalidad: LOP) se siguió la norma UNE-EN 14651 [12], utilizando probetas prismáticas de 10x10x40 cm, con entalla de 16.6mm.

3. RESULTADOS EXPERIMENTALES

A continuación se muestran los resultados experimentales obtenidos, se presentan, en general, valores medios a partir de cinco muestras por ensayo.

En la figura 1, se ha representado la variación en la resistencia a la tracción indirecta del hormigón reforzado (f_{ct}) expresada en %, para lo que se toma como referencia para su cálculo la resistencia a tracción indirecta del hormigón sin refuerzo. Se presenta para cada combinación de dosificación y longitud de fibra.





Fig. 1. Variación en la resistencia a la tracción indirecta en % respecto a la resistencia del hormigón sin fibras.

De estos resultados se deduce que la resistencia a la tracción indirecta aumenta en todos los casos con la adición de fibra de vidrio al hormigón. Esta mejora es más significativa en el caso del refuerzo con las fibras más cortas (13 mm), sin influir significativamente la dosificación, alcanzando mejoras de resistencia superiores al 30%.

La figura 2, se han representado los resultados obtenidos de los ensayos a compresión, expresados como variación de la resistencia a la compresión (f_c) en % y tomando como valor de referencia la resistencia a compresión del hormigón sin refuerzo.



Fig. 2. Variación en la resistencia a compresión en % respecto a la resistencia a compresión del hormigón sin refuerzo.



Los resultados muestran que el comportamiento a compresión del hormigón no se ve afectado por la adición de fibras, aunque se podría considerar una leve mejora para tamaños de fibra de 13 y 25 mm y las dosificaciones más altas, estos valores son tan poco significativos que entrarían dentro de la variabilidad de resultados intrínseca a este tipo de material y solicitación.

El comportamiento del material sometido a tracción por flexión se muestra en la figura 3, en la que se representa la variación del límite de proporcionalidad (LOP) en porcentaje respecto al del hormigón sin refuerzo.



Fig. 3. Variación del límite de proporcionalidad (LOP) en % respecto al (LOP) del hormigón sin refuerzo.

A partir de estos resultados se observa que el hormigón reforzado con fibras de longitud y dosificación más elevada tiene peor comportamiento que hormigón sin refuerzo. Sin embargo, se aprecia cierta mejoría en el hormigón reforzado con las fibras cortas de 13 y 25 mm y a dosificaciones más altas (4 y 6 kg/m³).

4. CONCLUSIONES

En este trabajo se ha analizado, experimentalmente, las modificaciones que se producen en las propiedades mecánicas más representativas de un compuesto formado por una matriz de hormigón reforzado con fibras de vidrio AR para diferentes relaciones entre tamaño de fibra y dosificación.

Los resultados obtenidos permiten extraer las siguientes conclusiones:

Se observa que las fibras de mayor longitud (30-36 mm) pueden llegan a empeorar el comportamiento mecánico del compuesto dando, en general, peores resistencias a compresión y flexión, que fibras de menor longitud e incluso que el hormigón sin refuerzo.



Las fibras cortas (13 mm) mejoran el comportamiento mecánico del material compuesto, independientemente de la dosificación utilizada, alcanzando mejoras en la resistencia a tracción indirecta de hasta el 30%.

Para todas las dosificaciones utilizadas y longitudes la resistencia a compresión del hormigón no se ve alterada por la adicción de este tipo de fibras.

En general, para todas las tipologías analizadas, la relación de parámetros más apropiada desde el punto de vista de la mejora de las propiedades mecánicas del material es longitud de fibra corta y dosificaciones altas.

AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer a la empresa Fibratec el suministro de fibra de vidrio álcali-resistente para la realización del presente estudio.

REFERENCIAS

- 1. CARMONA, S. Y CABRERA, M. (2009) Comportamiento al corte de hormigón reforzado con fibra de acero. *Ingeniería de construcción, 24, n° 1, pp. 79-94*.
- NEMI, B.; GODOY, M. L. Y ROCCO, B. (2001) Medición de propiedades de fractura en hormigones reforzados con fibras de acero. *Jornadas SAM –CONAMET– AAS*.
- 3. SÖYLEV, T. A. Y ÖZTURAN, T. (2014) Durability, physical and mechanical properties of fiber-reinforced concretes at low-volume fraction. *Construction and Building Materials*, 73, p. 67–75.
- 4. TASSEW, S. T. Y LUBELL, A. S. (2014) Mechanical properties of glass fiber reinforced ceramic concrete. *Construction and Building Materials, 51, pp. 215-224.*
- PUERTAS, F.; GIL-MAROTO, A.; PALACIOS, M. Y AMAT, T. (2006) Morteros de escoria activada alcalinamente reforzados con fibra de vidrio AR. Comportamiento y propiedades. *Materiales de Construcción, 56, 283, pp. 79-90.*
- 6. BARLUENGA, G. Y HERNÁNDEZ-OLIVARES, F. (2007) Cracking control of concretes modified with short AR-glass fibers at early age. Experimental results on standard concrete and SCC. *Cement and Concrete Research*, *37*, *pp. 1624-1638*.
- 7. ENFEDAQUE, A.; GÁLVEZ, J. C. Y SUÁREZ, F. (2015) Analysis of fracture tests of glass fibre reinforced cement (GRC) using digital image correlation. *Construction and Building Materials*, *75, pp. 472-487.*
- 8. MOBASHER, B.; BAKHSHI, M Y BARSBY, C. (2014) Backcalculation of residual tensile strength of regular and high performance fiber reinforced concrete from flexural tests. *Construction and Building Materials*, *70, pp. 243-253*.
- 9. UNE-EN 12390-3. (2003) Ensayos de hormigón endurecido. Parte 3: Determinación de la resistencia a compresión de probetas. AENOR.
- 10. UNE-EN 12390-4. (2001) Ensayos de hormigón endurecido. Parte 4: Características de las máquinas de ensayo. AENOR.
- 11. UNE-EN 12390-6. (2001) Ensayos de hormigón endurecido. Parte 6: Resistencia a tracción indirecta de probetas. AENOR.
- 12. UNE-EN 14651:2007+A1. Método de ensayo para hormigón con fibras metálicas. Determinación de la resistencia a tracción por flexión (límite de proporcionalidad (LOP), resistencia residual). AENOR.



Comparación del método de partición local y métodos numéricos y empíricos en laminados asimétricos

J. Bonhomme¹, V. Mollón², J. Viña¹, A. Argüelles²

Departamento de Construcción e Ingeniería de Fabricación, Escuela Politécnica de Ingeniería de Gijón, Universidad de Oviedo, España Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería de Metalúrgica, Escuela Politécnica de Ingeniería de Gijón, Universidad de Oviedo, España

RESUMEN

En este trabajo se comparan distintos métodos de cálculo de la tasa de relajación de energía para probetas asimétricas ADCB (Asymmetric Double Cantilever Beam) para un material de fibra de carbono y matriz epoxi AS4/3501-6. Concretamente se compara un método analítico basado en el método de partición local con los resultados obtenidos mediante cálculo por elementos finitos (FEM) y un método empírico.

Los resultados obtenidos mediante los tres métodos fueron similares. El error relativo máximo entre el método de partición local y cálculo por elementos finitos fue del 15% siendo en la mayoría de los casos inferior al 10%. Por otra parte, los resultados de G_{l}/G y G_{II}/G obtenidos con la formulación empírica coincidieron con gran precisión con los obtenidos mediante el método de partición local y el método de elementos finitos.

PALABRAS CLAVE: ADCB, laminado asimétrico, modo mixto, carbono-epoxi

1. INTRODUCCIÓN

La fractura por deslaminación en servicio de los materiales compuestos tiene lugar normalmente por una combinación de modos I, II y III. En la literatura científica se ha tratado extensamente este tema [1-2] y se han desarrollado varios métodos para determinar experimentalmente la tasa de relajación crítica de energía en modo mixto I/II y sus componentes G_I y G_{II} .

El método más utilizado es el MMB (Mixed Mode Bending) (ASTM D 6671, 2013). Sin embargo el método ADCB (Asymmetric Double Cantilever Beam) es un procedimiento sencillo para obtener modo mixto en el frente de la grieta con una configuración simple. En este tipo de probetas, los sublaminados tienen espesores distintos lo cual da lugar a un modo mixto de carga en el frente de la grieta. El desarrollo de una expresión analítica para el cálculo de G_I y G_{II} en esta configuración de ensayo es un trabajo complejo y está basado normalmente en métodos de partición.

En este trabajo se compara la formulación empleada por Ducept et al. [3] con cálculos por elementos finitos y una formulación empírica.



2. MATERIALES Y METODOS

2.1. Materiales

El material utilizado para realizar los cálculos fue un laminado unidireccional de fibra de carbono y matriz epoxi Hexcel AS4/3501-6. Las propiedades elásticas de este material se muestran en la tabla 1.

Та	bla 1. Propiedades elásticas del material H	excel AS4/3501	-6
	Módulo elástico longitudinal (MPa)	131.000	
	Módulo elástico transversal (MPa)	8.900	
	Módulo elástico a cortadura (MPa)	5.090	

2.2. Muestras

En la figura 1 se muestra un esquema de la configuración de ensayo ADCB.



Figura 1. Configuración de ensayo ADCB

- *h*₁: espesor del laminado superior
- h_2 : espesor del laminado inferior
- *h*: espesor total
- *B*: anchura
- L: longitud
- *a*₀: longitud inicial de grieta
- P: carga crítica

En este trabajo se han adoptado los siguientes parámetros a_0 =50 mm, h= 5 mm, L=150 mm and B=25 mm.

Se estudiaron modelos con diferentes relaciones h_2/h_1 desde 1 hasta 4.

2.3. Método de Elementos Finitos

Para la realización de este estudio se utilizó un programa de cálculo por elementos finitos. Para calcular las tasas de relajación de energía en modos I y II, G_I y G_{II} , se utilizó el método de cierre o extensión de la grieta en dos pasos (Two-Step Crack Closure Technique) [4-5]. En estas condiciones el cálculo de G_I y G_{II} se obtiene mediante las siguientes expresiones:



$$G_{I} = \frac{1}{2B\Delta a} \sum_{i=1}^{n} F_{y1i} (v_{1i} - v_{1i})$$
(1)

$$G_{II} = \frac{1}{2B\Delta a} \sum_{i=1}^{n} F_{xIi} (u_{Ii} - u_{Ii})$$
(2)

Para calcular la carga crítica para cada uno de los distintos grados de asimetría se utilizó el criterio desarrollado por Benzeggagh y Kenane [6]

Se prepararon modelos 2D con distintas relaciones de asimetría h_2/h_1 variando entre 1 y 4. La relación entre el tamaño del elemento y la longitud de de la grieta fue de 0,002 en las inmediaciones de la punta de la grieta.

2.3. Método de Partición

El método de partición local (LP) es una aproximación analítica basada en el cálculo de un factor intensidad de tensiones definido por $K=K_I+iK_{II}$ (Ducept et al., 1999; Hutchinson and Suo, 1992) [3, 7]. En la figura 2 se muestran los momentos cerca del frente de grieta para un estado general de carga.



Figura 2. Momentos cerca del frente de grieta para un estado general de carga [3]

Las expresiones para el cálculo de G_I y G_{II} en un estado general de carga se obtienen mediante las siguientes ecuaciones [3]:

$$G_{I} = \frac{1}{2B^{2}E} \left[\frac{F \cdot \cos(\omega)}{\sqrt{Ah_{1}}} + \frac{M \cdot \sin(\omega + \gamma)}{\sqrt{Ih_{1}^{3}}} \right]$$
(3)

$$G_{I} = \frac{1}{2B^{2}E} \left[\frac{F \cdot \sin(\omega)}{\sqrt{Ah_{1}}} + \frac{M \cdot \cos(\omega + \gamma)}{\sqrt{Ih_{1}^{3}}} \right]$$
(4)

donde,

$$F = -\frac{6h_1h_2}{\left(h_1 + h_2\right)^3}M_3 \tag{5}$$

$$M = M_1 - \frac{h_1^3}{\left(h_1 + h_2\right)^3} M_3 \tag{7}$$



$$A = \frac{1}{1 + 4\left(\frac{h_1}{h_2}\right) + 6\left(\frac{h_1}{h_2}\right)^2 + 3\left(\frac{h_1}{h_2}\right)^3}$$
(8)

$$I = \frac{h_2^3}{12(h_1^3 + h_2^3)}$$
(9)

$$\sin(\gamma) = \sqrt{A \cdot I} \cdot 6 \left(\frac{h_1}{h_2}\right)^2 \cdot \left(1 + \frac{h_1}{h_2}\right)$$
(10)

$$\omega = 52.1^{\circ} - 3^{\circ} \left(\frac{h_1}{h_2}\right) \tag{11}$$

2.3. Ecuación empírica

Se utilizó también una ecuación empírica desarrollada en trabajos anteriores [8] para calcular el grado de misticidad por una tercera vía. Esta formulación es la siguiente:

$$G_{II} / G = -\beta \sqrt{1 - \alpha^2} + \beta \tag{12}$$

siendo,

•
$$\alpha = \frac{1 - (h_1/h_2)^3}{1 + (h_1/h_2)^3}$$
 con $h_1 < h_2$

• $\beta = 0.41$ (parámetro de ajuste)

3. RESULTADOS

En las tablas 2 y 3 se comparan los resultados obtenidos:

Tabla 2. Resultatos. Of							
h_2/h_1	MEF		PL		Emp		
	$G_I(J/m^2)$	<i>G_I/G</i> %	$G_I(J/m^2)$	<i>G</i> _I / <i>G</i> %	<i>G_I/G</i> %		
1,00	90,6	100%	77,1	100%	100%		
1,49	90,3	94%	76,6	93%	93%		
2,00	96,8	86%	85,0	84%	85%		
3,03	119,6	74%	110,5	74%	74%		
4,00	135,3	67%	131,8	69%	69%		

Tabla 2. Resultados. G₁

MEF: Método de Elementos Finitos, PL: Método de Partición Local, Emp: Método Empírico



1229	5
	2

h_2/h_1	MEF		PL		Emp	
	$G_{II}(J/m^2)$	<i>G_{II}/G</i> %	$G_{II}(J/m^2)$	<i>G_{II}/G</i> %	<i>G_{II}/G</i> %	
1,00	0,0	0%	0,0	0%	0%	
1,49	5,7	6%	5,6	7%	7%	
2,00	16,1	14%	15,8	16%	15%	
3,03	41,3	26%	38,9	26%	26%	
4,00	66,9	33%	58,6	31%	31%	

Tabla 3. Resultados. G_{II}

Como se puede observar en las tablas 2 y 3 los resultados obtenidos por los tres métodos estudiados son muy similares. Los errores obtenidos entre los métodos MEF y PL están en todos los casos por debajo del 15%, siendo normalmente inferiores al 10%.

El error en la determinación de G_I mediante PL disminuye al alejarse el plano de fractura del plano medio de la probeta. Respecto a G_{II} se observa el comportamiento contrario, obteniéndose el mejor ajuste cuando el plano de deslaminación coincide con el plano medio de la probeta. Los resultados obtenidos mediante la formulación empírica coinciden con gran precisión con los obtenidos mediante el método de partición local (PL).

3. CONCLUSIONES

La configuración de ensayo ADCB es un método simple para obtener modo mixto en el frente de grieta. El grado de asimetría está controlado por la posición del inserto, es decir, por la relación entre los espesores de los dos sublaminados. Los cálculos realizados por el método de partición local presentan una buena coincidencia con los cálculos realizados por elementos finitos. La máxima diferencia encontrada entre ambos procedimientos en el rango h_2/h_1 estudiado fue del 15%. Por último la formulación empírica también presenta resultados muy similares a los obtenidos por elementos finitos y partición local.

AGRADECIMIENTOS

Los autores desean mostrar su agradecimiento al Ministerio de Economía y Competitividad (Proyecto MAT2013-48107-C3-3-R) por la subvención recibida para la realización de este trabajo.

REFERENCIAS

1. BRADLEY, W.L. Y COHEN, R.N. (1985). Matrix deformation and fracture in graphite-reinforced epoxies, en *Delamination and and Debonding of Materials* (Ed. Johnson, W.S.) pp. 389–410, American Society for Testing and Materials ASTM STP 876, Philadelphia (PA)

MEF: Método de Elementos Finitos, PL: Método de Partición Local, Emp: Método Empírico



- CHARALAMBIDES, M., KINLOCH, A.J., WANG, Y. Y WILLIAMS, J.G. (1992). On the analysis of mixed mode failure, *International Journal of* Fracture, 54(3), pp. 269–291
- 3. 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*, 59, pp. 609–619
- IRWIN G.R. (1958), Fracture I, Handbuch der Physik VI, (Ed. Flügge Springer Verlag), Berlin, pp. 558–590
- 5. KRUEGER, R., (2004). Virtual crack closure technique: History, approach, and applications, *Applied Mechechanics Reviews*, 57, pp. 109–143
- 6. BENZEGGAGH, M.L. Y KENANE, M. (1996). Measurement of mixed-mode delamination fracture toughness of unidirectional glass/epoxy composites with mixed-mode bending apparatus, *Composites Science and Technology, 56, pp. 439–449*
- 7. HUTCHINSON, J.W. Y SUO, Z. (1992). Mixed mode cracking in layered materials, *Advances in Applied Mechanics, 29, pp. 64-122*
- 8. MOLLÓN, V., BONHOMME, J., VIÑA, J. Y 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



Nuevo método de ensayo para el estudio de la deslaminación estática en modo III de un compuesto de fibra de carbono unidireccional

A. López-Menéndez¹, J. Viña¹, V. Mollón¹, A. Argüelles², J. Bonhomme²

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

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

RESUMEN

Este trabajo describe una metodología para la caracterización de materiales compuestos frente a deslaminación bajo solicitación a fractura en modo III, empleando un dispositivo de ensayo diseñado expresamente para ello y utilizando un equipo de ensayo que permite la aplicación de cargas o desplazamientos a la muestra en la dirección torsional. Para la comprobación experimental de su funcionalidad se ha utilizado un equipo de análisis de imágenes, con el fin de conocer el campo de desplazamientos en el frente de la fisura, de una probeta tipo DCB. De acuerdo con los resultados obtenidos este método de ensayo permite realizar ensayos bajo modo III de fractura casi puro.

PALABRAS CLAVE: Deslaminación, fractura, modo III.

1. INTRODUCCIÓN

Uno de los modos de daño con mayor repercusión práctica en los elementos estructurales fabricados con materiales compuestos laminados, consiste en la formación y crecimiento de grietas interlaminares (deslaminación) tanto bajo cargas estáticas como dinámicas. Este modo de fallo no conlleva necesariamente la rotura del elemento estructural en cuestión pero sí que puede degradar sus propiedades hasta el extremo de hacerlo inútil para la función a la que estaba destinado.

En un composite de refuerzo orientado, la progresión de la deslaminación, en principio, puede producirse bajo cualquiera de los tres modos puros o combinaciones de ellos, dado que esta progresión está limitada al plano interlaminar. Algunos autores [1] consideraron que la progresión de la grieta o deslaminación en modo III es posible teóricamente, aunque matizan que al ser la tenacidad del material en modo III superior a la de los otros dos, se considera que la progresión de ésta se produce casi exclusivamente en modos I o II.

Uno de los primeros métodos desarrollados para analizar el comportamiento frente a deslaminación de composites laminados bajo solicitación a fractura en modo III, ha sido el denominado "Split Cantilever Beam" (SCB) [2]. En este procedimiento de ensayo la probeta, similar al tipo doble viga en voladizo (DCB) utilizada en modo I (figura 1), se carga en dirección paralela al plano de deslaminación en un ensayo uniaxial. Una



variación de este ensayo emplea probetas rigidizadas con bloques de aluminio en la zona del inserto iniciador de la deslaminación con el fin de minimizar los momentos torsores durante el ensayo. Este método se conoce como "Simplified Split Cantilever Beam" (SSCB) [2] y tiene un componente de modo II relativamente elevado.

Ensayo	Forma probeta	Ensayo	Forma probeta
SCB SSCB SST MSCB		4-ENF _{III}	
ECT		STB	
ACPB		CRS	

Fig. 1. Probeta tipo utilizada en cada tipo de ensayo.

Otro de los métodos utilizados es el conocido como "Modified Split Cantilever Beam" (MSCB) [6]. Con este dispositivo se han conseguido porcentajes de modo III del 95%. Un elevado número de autores emplea el ensayo "Edge Crack Torsion" (ECT) [4], basado en la aplicación de un momento torsor en el extremo de una probeta empotrada o bien un par torsor en ambos extremos de la probeta. Se han obtenido proporciones de modo III muy elevadas. Una variación de este método ha sido el "Six Point Edge Crack Torsion" (6ECT) [5] en el que se aplican dos cargas adicionales. Otro método es el denominado "Anti-Clastic Plate Bending" (ACPB) [6]. En este método una probeta rectangular (fig. 1) con entallas en su línea media se somete a un ensayo de flexión, apoyada en dos puntos extremos de una de sus diagonales y cargada en los dos puntos extremos de la otra diagonal.

Existen otros métodos de ensayo menos empleados donde la tipología de la probeta se va modificando (fig. 1).

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Con el fin de caracterizar el proceso de deslaminación a fractura en modo III, se ha utilizado una máquina servo-hidráulica de ensayo axial-torsional (figura 4) y un dispositivo diseñado específicamente para este propósito (figuras 2 y 3).





Fig. 2 Vistas generales del dispositivo de ensayo



Fig. 3 Detalle de las alternativas estudiadas del sistema aplicador de carga

2.1 Descripción del dispositivo de ensayo

Se compone de una pieza en forma de T (6) en la que en su cara superior se ha mecanizado una ranura prismática en toda su longitud con las dimensiones exactas de la mitad de la probeta (5). La forma con la que se diseña este elemento permite su fijación a la máquina de ensayos en diferentes posiciones a través de la mordaza (2). Esta mordaza está fijada al bastidor de la máquina de ensayos.

La aplicación de la carga a la probeta a ensayar se realiza a través de un bloque de carga (7), fijado a un rodamiento lineal (4) que se desplaza sobre una guía lineal (3) unida a una pieza prismática que está fija en la mordaza (1) unida al actuador de la máquina de ensayos. Para el bloque de carga se han utilizado dos versiones, una de ellas incorpora una ranura longitudinal de 50 mm de longitud y ancho de la probeta y alto de la misma dimensión de la mitad de la probeta. La otra alternativa utilizada incorpora dos pequeños cilindros de 2 mm de diámetro (8) situados a ambos lados de la probeta encargados de transmitir la carga a la probeta a ensayar (figura 3).



Con este dispositivo se puede regular el punto de aplicación de la carga sobre la probeta y la forma en la que esta carga se aplica. Además restringe el posible alabeo de la probeta durante el ensayo. En función del tipo de aplicador de carga se generará en la probeta diferente modo de deformación. Para este trabajo se ha considerado solamente la aplicación de la carga de forma puntual.





Fig. 4 Equipos de ensayo utilizado y dispositivo de ensayo.

2.2 Materiales y probetas

El material empleado fue fabricado por Hexcel Composites y se obtiene a partir de prepregs de resina epoxi 8552 y fibra de carbono unidireccional AS4. La configuración del laminado es simétrica $[0^{\circ}]_{16/s}$, empleando un film de 20 µm de espesor en el plano medio como inserto para conseguir el punto de iniciación de la deslaminación. Las dimensiones de las probetas tipo DCB han sido $200 \times 10 \times 6$ mm.

3. RESULTADOS EXPERIMENTALES

Se han ensayado probetas con el punto de aplicación de la carga situado a dos distancias diferentes del inicio del inserto, concretamente 1 y 26 mm. La idea era llegar a cuantificar la cantidad de modos I, II y III en cada caso. Un equipo de Análisis óptico de deformaciones 3D, con el nombre comercial de ARAMIS, figura 4, se ha empleado para medir los desplazamientos durante el ensayo de diferentes puntos previamente seleccionados.

La figura 5 muestra las probetas con el inserto a 26 y 1 mm del punto de aplicación de la carga y los desplazamientos en un instante próximo a la rotura. Además se han seleccionado tres puntos diferentes donde han sido medidos los desplazamientos.



Fig. 5. Probeta con inserto y la carga aplicada a 1 y 26 mm de él. Desplazamientos previos a la rotura de la probeta.


En las figuras 6 y 7 se presentan, para dos ensayos representativos, las fracciones de cada uno de los modos de fractura obtenidos respecto a la proporción de fractura total, en función de la carga aplicada a la probeta, mediante el análisis de imágenes realizado para un ensayo en el que el punto de aplicación de la carga está situado a 1 y 26 mm del frente del inserto, respectivamente.



Fig. 6. Proporción de modos III, II y I frente a carga aplicada a una distancia de 1 mm del frente del inserto.

Se puede apreciar que cuando la carga se aplica a una distancia pequeña del frente de físura, la proporción de modo III obtenida es del orden del 100%, lo cual se mantiene prácticamente durante todo el ensayo, independientemente del punto en el que se mida el desplazamiento.



Fig. 7. Proporción de modos III, II y I, frente a carga aplicada a una distancia de 26 mm del frente del inserto.

Para este caso, en el que el punto de aplicación de la carga se encuentra a una distancia de 26 mm del frente de fisura, la proporción de modo I es cero, mientras que la proporción de modo II evoluciona desde valores próximos al 20%, en el inicio del ensayo, para posteriormente estabilizarse en torno al 5%. En cualquier caso depende del punto considerado para la medida del desplazamiento, así en la parte superior de la probeta el efecto del esfuerzo cortante en dirección longitudinal es mucho más pequeño por lo que el efecto del modo II no es representativo.



Fig. 8. Desplazamientos en ejes X y Z cuando la carga se aplica a 1 y 26 mm del inserto



La figura 8 muestra la comparación entre los desplazamientos en la dirección del eje X (modo II) y en el eje Z (modo III), en ambos casos, es decir, aplicando la carga a 26 y a 1 mm del inserto. En este último caso el modo III es prácticamente puro.

Queda patente que la proporción de modo mixto en el caso de que la carga se aplique a 1mm del frente del inserto iniciador del proceso de deslaminación es muy baja, prácticamente es modo III puro y a medida que la carga se aleja del inserto la proporción de modo mixto aumenta para estabilizarse en valores de modo II próximos al 5% del total.

4. CONCLUSIONES

En este trabajo se estudia el comportamiento a fractura bajo modo III de solicitación a fractura de un composite de matriz epoxi y refuerzo unidireccional de fibra de carbono utilizando un nuevo dispositivo de ensayo. Del estudio experimental realizado, en el que se ha medido el campo de desplazamientos mediante análisis de imágenes en la zona de inicio de las deslaminación, se deduce que en el caso de aplicar la carga a la probeta en la zona próxima al frente de entalla el modo de fractura resultante es modo III puro, y que medida que se desplaza el punto de aplicación de la carga, alejándose del frente de entalla, se producen desplazamientos en el frente del inserto que originan proporciones de modo II de hasta el 20% en las primeras etapas de ensayo para posteriormente estabilizarse en valores relativamente bajos del orden del 5%.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Ministerio de Economía y Competitividad los fondos aportados en el proyecto MAT2013-48107-C3-3-R.

REFERENCIAS

- ROBINSON, P. Y HODGKINSON, J.M., (2000) Interlaminar fracture toughness *en* Mechanical Testing of Advanced Fibre Composites. (Ed. J. M. Hodgkinson), pp. 170-210, Woodhead Publishing.
- 2. HWANG, S.F. Y HU, C.L. (2001) Tearing mode interlaminar fracture toughness of composite, *Polymer Composites*, 22, pp. 57-64.
- SZEKRÉNYES, A. (2009) Improved analysis of the modified split-cantilever beam for mode-III fracture, *International Journal of Mechanical Sciences*, 51, pp. 682-693.
- 4. LIAO, W.C. Y SUN, C.T. (1996) The determination of mode III fracture toughness in thick composite laminates, *Composites Science and Technology*, 56, pp. 489-499.
- 5. DE MORAIS, A.B., PEREIRA, A.B., DE MOURA, M.F.S.F. (2011) Mode III interlaminar fracture of carbon/epoxy laminates using the six-point edge crack torsion, *Composites Part A, 42, pp. 1793-1799.*
- 6. FARSHAD, M. Y FLÜELER, P. (1998) Investigation of mode III fracture toughness using an anti-clastic plate bending method, *Engineering Fracture Mechanics 60, pp. 5-6.*



Análisis por MEF y fractográfico de la influencia del tamaño de grieta en la deslaminación de materiales compuestos en modo III

V. Mollón¹, J. Bonhomme², J. Viña¹, A. Argüelles²

1. Departamento de Materiales e Ingeniería de Metalúrgica, Escuela Politécnica de Ingeniería de Gijón, Universidad de Oviedo, España.

2. Departamento de Construcción e Ingeniería de Fabricación, Escuela Politécnica de Ingeniería de Gijón, Universidad de Oviedo, España.

RESUMEN

En este trabajo se ha estudiado la influencia de la longitud de grieta en la energía de fractura en un proceso de deslaminación de una probeta de un material compuesto de matriz epoxi y refuerzo de fibra de carbono bajo solicitaciones de modo III de carga.

Para realizar este estudio se ha simulado el proceso de deslaminación en modo III mediante el Método de Elementos Finitos (MEF), modelizando diferentes probetas con diferentes longitudes de grietas.

Se ha concluido que, para pequeñas longitudes de grieta, el modo III es predominante pero poco uniforme y con efectos locales en el punto de aplicación de la carga. Sin embargo a medida que la grieta va aumentando su longitud, el modo III es más uniforme pero la influencia del modo II se incrementa, especialmente en los extremos de la probeta. En el centro del frente de grieta el modo III sigue siendo predominante. Las observaciones fractográficas llevadas a cabo en el presente trabajo corroboraron los resultados por MEF.

PALABRAS CLAVE: MEF, deslaminación, composite, modo III, carbono-epoxi

1. INTRODUCCIÓN

La caracterización de la deslaminación en modo III de materiales compuestos de matriz polimérica sigue estando sometida a amplio estudio en la actualidad al objeto de obtener un modo III puro y homogéneo en el frente de la grieta. En la literatura científica existen varios métodos desarrollados para determinar experimentalmente la tasa de relajación crítica de energía en modo III [1-5] cada uno de ellos con sus ventajas e inconvenientes, pero aún no existe un método generalmente aceptado para la obtención de un modo III puro.

En este trabajo se estudia una geometría de ensayo para la obtención de modo III y la influencia de la distancia entre el punto de aplicación de la carga y el frente de grieta sobre el estado tensional en el frente de la grieta.



2. MATERIALES Y METODOS

2.1. Materiales

El material seleccionado para realizar los cálculos fue un laminado unidireccional de fibra de carbono y matriz epoxi Hexcel AS4/8552, Las propiedades este material se muestran en la tabla 1.

Tubla 1. 1 Topicuauce clusticas del material fie	
Propiedad	Valor
Módulo elástico longitudinal E_{11} (MPa)	144.000
Módulo elástico transversal E_{22} (MPa)	10.600
Módulo elástico a cortadura G_{12} (MPa)	5.360
Resistencia a tracción longitudinal σ_{II} (MPa)	1.703
Resistencia a tracción transversal σ_{22} (MPa)	30,8
Resistencia a cortadura σ_s (MPa)	67,7

Fabla	1.	Pro	niedades	elásticas	del	material	Hexcel	AS4/8	8552
avia	1.	110	picuaues	ciasticas	uci	material	пелен	ADT/0	3332

2.2. Muestras

El sublaminado inferior de la probeta modelizada tiene restringido el movimiento lateral, mientras que se aplica una fuerza en el sublaminado superior en dirección perpendicular al espesor. De esta manera se consigue un movimiento de apertura en tijera de la grieta En la figura 1 se muestra la geometría de ensayo y el punto de aplicación de la carga



Figura 1. Geometría de ensayo y punto de aplicación de la carga

2.3. Método de Elementos Finitos

Para la realización de este estudio se utilizó un programa de cálculo por elementos finitos Ansys[®]. Para calcular las tasas de relajación de energía en modos I, II y III G_I , G_{II} y G_{III} se utilizó el método de cierre o extensión de la grieta en dos pasos (Two-Step Crack Closure Technique) [6-7]. En estas condiciones el cálculo de G_I , G_{II} y G_{III} se obtienen mediante las siguientes expresiones:



$$G_{I} = \frac{1}{2B\Delta a} \sum_{i=1}^{n} F_{y_{1i}}(v_{1i} - v_{1i})$$
(1)

$$G_{II} = \frac{1}{2B\Delta a} \sum_{i=1}^{n} F_{xIi} (u_{Ii} - u_{I'i})$$
(2)

$$G_{III} = \frac{1}{2B\Delta a} \sum_{i=1}^{n} F_{z1i}(w_{1i} - w_{1i})$$

Se prepararon modelos 3D con distintas longitudes de grieta. El elemento utilizado en los análisis fue el Solid45 de ocho nodos. El tamaño del elemento en las cercanías del frente de grieta fue de 0,125 mm. En la figura 2 se muestra el modelo de elementos finitos.



Figura 2. Modelo de elementos finitos

3. RESULTADOS

Se diseñaron y resolvieron varios modelos con longitud de grieta creciente (la carga se aplicó progresivamente más lejos del frente de grieta). Para cada uno de los modelos se estudió la distribución de fuerzas y energía liberada a lo largo del frente de la grieta (figuras 3 a 5).

Para longitudes de grieta pequeñas (figura 3), se observó que en el ensayo predominaba el modo III y en general se minimizaban el resto de modos. Sin embargo la distribución del modo III no era uniforme ya que la carga aplicada ejercía una influencia local apreciable debido a su proximidad al frente de grieta.

Para longitudes mayores de grieta (figuras 4 y 5) disminuyen los efectos locales de aplicación de la carga y la distribución del esfuerzo en modo III en el frente de la grieta es más uniforme. Sin embargo, como contrapartida, aumentan los esfuerzos de modo II en los extremos de la probeta.





Figura 3. Distribución de fuerzas en el frente de la grieta ($a_{\theta} = 1 \text{ mm}$)



Figura 4. Distribución de fuerzas en el frente de la grieta ($a_0 = 25$ mm)



Figura 5. Distribución de fuerzas en el frente de la grieta (a_{θ} = 50 mm)

Tras el estudio fractográfico de las superficies de fractura realizadas en un ensayo de torsión para simular modo III en el laminado, se observa la orientación característica de las "hackles" indicativas de una significativa componente local de modo III en el plano de fractura (figura 6) para longitudes de grieta pequeñas.





Figura 6. "Hackles" características de modo III

3. CONCLUSIONES

A media que aumenta la longitud de la grieta y se aleja el punto de aplicación de la carga del frente de grieta los efectos locales disminuyen y la distribución del modo III en el frente de la grieta es más uniforme pero como contrapartida el modo II aumenta su influencia, especialmente en los bordes de la probeta.

La disminución de la longitud de la grieta en la probeta permite maximizar G_{III} frente al resto de modos, sin embargo la cercanía de la carga y restricciones impuestas al frente de grieta hace que los efectos locales cobren protagonismo en el borde en el cual se aplica la carga.

El estudio fractográfico realizado revela características propias de modo mixto II/III

Se debe buscar por tanto un compromiso para la longitud de la grieta de tal manera que, disminuyendo la influencia de los efectos locales en los resultados, se mantenga un elevado porcentaje de modo III en el frente de grieta.

AGRADECIMIENTOS

Los autores desean mostrar su agradecimiento al Ministerio de Economía y Competitividad (Proyecto MAT2013-48107-C3-3-R) por la subvención recibida para la realización de este trabajo.

REFERENCIAS

1 SUEMASU, H. (1999) An experimental method to measure the mode-III interlaminar fracture toughness of composite laminates. *Composites Science and Technology*, 59,pp. 1015-1021



- 2 EHART, R.J.A., STANZL-TSCHEGG, S.E., TSCHEGG, E.K. (1998) Crack face interaction and mixed mode fracture of wood composites during mode III loading. *Engineering Fracture Mechanics*, 61, pp. 253-278
- 3 DE MORAIS, A.B., PEREIRA, A.B. (2009) Mode III interlaminar fracture of carbon/epoxy laminates using a four-pointbending plate test. *Composites: Part A*, 40, pp. 1741–1746
- 4 ZHAO, D., WANG.,Y. (1998) Mode III fracture behaviour of laminated composite with edge crack in torsion. *Theoretical and Applied Fracture Mechanics, 29, pp. 109-123*
- 5 SZEKRÉNYES, A. (2011). The influence of crack lengthand delamination width on the mode-III energy release rate of laminated composites. *Journal of Composite Materials, 45(3), pp. 279-294*
- IRWIN G.R. (1958), Fracture I, Handbuch der PhysikVI, (Ed. Flügge Springer Verlag), Berlin, pp. 558-590
- 7. KRUEGER, R., (2004). Virtual crack closure technique: History, approach, and applications, *Applied Mechechanics Reviews*, 57, pp. 109–143





Reparaciones y uniones adhesivas





Adhesive behaviour of CFRP panels manufactured by RTM, woven and unidirectional tape after UV laser processing superficial activation

M. Botana-Galvin¹, J. Botana¹, L. González-Rovira¹, M. Rodríguez-Chacón², R. Páez-Vera²

- 1. Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica y Química Inorgánica, Grupo de Corrosión (Labcyp), Universidad de Cádiz, España.
- 2. Titania, Ensayos y Proyectos Industriales S.L. El Puerto de Santa María (Cádiz), España.

ABSTRACT

This paper describes a surface activation method for three different materials of CFRP based on a short pulsed UV laser radiation as an alternative to the current activation method based on manual grinding. Different processing parameters have been employed, and their effects on the surface has been studied by morphological characterization and wettability studies. Bonding behaviour has been studied for both laser and manual grinded activated samples by single lap shear test and mode I fracture toughness energy test.

KEY WORDS: CFRP, UV laser, Surface activation, adhesive bonding.

1. INTRODUCTION

The employment of composite materials in the aeronautical sector has increased in lasts years due to their good mechanical properties, especially their excellent strength-to-weight ratio. Mechanical joints as riveting and bolting are the most employed methods to joint CFRP parts. Recently, adhesive bonding is being used as an alternative technique to mechanical joining.

To achieve strong and resistant bond between the adhesive and the components is a critical point. To this end, an adequate pre-treatment of the surface is required. Manual grinding is the process which is actually employed. Nevertheless, this method is few automatable and depends on the operator's skill. One alternative method proposed in the literature is the employment of laser irradiation [1-3]. This method presents some advantages: is a non-contact technique, is more controllable and automatable and is environmentally friendly. This method lets a selective activation of the resin without damaging fibres, removing contaminants and assuring direct contact between adhesive and components.

In this work, three different CFRP samples manufactured by RTM, woven and unidirectional tape have been processed with a solid state frequency-tripled Nd:YAG laser with a wavelength of 355 nm, pulse duration of 11 ns and 5 W as power average. Optical microscopy and wettability tests have been performed to characterize the



surface after the laser treatment. Bonding behaviour has been studied via mechanical test, in particular mode I fracture toughness energy test (G_{1C}) and single lap shear test. To evaluate the effectiveness of the surface activation via laser radiation, results have been compared to the ones obtained for a reference sample in which surface activation was performed by manual grinding, following aeronautical standards.

2. MATERIALS AND EXPERIMENTAL METHODS

Three different manufactured CFRP (RTM, woven and unidirectional tape) composites with epoxy resin have been employed.

Laser surface treatments were carried out using a Nd:YAG solid state tripled-frequency laser of 355 nm wavelength and 11 ns pulse duration, model TruMark6350 from Trumpf. At 33 kHz, the nominal power reached is 5 W, the pulse power is more than 15 kW and pulse energy is 0.15 mJ. Based on this information and taking into account that in the focal length the beam diameter is approximately 10 μ m, a fluence of 193 J/cm² is calculated. According to energy density threshold for fibre and epoxy resin proposed in [4-5], this laser would enable getting both processes of removing resin and breaking fibres selectively.

A complete study on the influence of the processing parameters on the characteristics of the surface after laser radiation have been performed in two stages. On the first stage the influence of beam power, frequency and velocity was analysed using the systematic described in [6] for the study of the activation of RTM panel. On the second stage, the influence of number of scans and angular step of radiation was investigated.

The processed samples were characterized by optical microscopy and contact angle measurements. The morphological characterization was performed with stereoscopic magnifier, model MST53 from Leica, taking pictures at 11.2x, 20x and 72x. Contact angle measurements were performed with lab-made equipment, and "Snake" plugging of J-image to measure the angles, with a uniform 5 μ L drop of de-ionised water at room temperature. These measurements were performed in the earliest 24 hours after the laser processing.

From morphologic characterization and wettability data an optimum condition was defined for each material. Activated panels processed with these optimum conditions were bonded using an aeronautical adhesive from Henkel and cured on a hot-plate press. Two mechanical tests were performed to evaluate the bonding behaviour of the laser activated samples. On the one hand, single lap shear tests were performed to determine the lap shear strength, using a universal static testing machin model Shimazdu AG-X with capacity of 10 kN. One the other hand, mode I fracture toughness energy test, G_{1C} was carried out using a universal static testing machine model Instron 5982 with a capacity of 100 kN.

To compare the results obtained from laser activated samples with the results of the reference surface activation method, a manual grinded reference sample was prepared. After grinding step, samples were cleaned with IPA and dried with a cotton fabric in order to remove any polluting residues.



3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1 Surface morphological characterization

From the morphological characterization of reference samples it was observed that manual grinding only lead to a shadowed surface. Fig 1 shows the optical microscopy obtained for reference sample of the three studied materials.



Fig. 1. Manual grinded morphology. A) RTM. B) Woven. C) Tape.

In [6] a first study of the influence of laser parameters on the behaviour of RTM panels was performed. In that study it was observed that depending on the values of laser parameters five different types of surface modifications could be obtained: marked resin, resin removal, exposed fibres, broken fibres and marked fibres, Figure 2. In the present work that woven and unidirectional panels showed similar morphologies, although different laser parameters were needed to obtain them.



Fig. 2. Different morphologies obtained. A) Marked resin. B) Detachment of fibre. C) Exposed fibre. D) Broken fibre. E) Marked fibre.

The morphological criteria employed for defining optimal conditions was that laser activated surfaces showed high superficial homogeneity and marked resin without exposed fibers.



3.2 Wettability

The contact angle measured for the RTM, woven and unidirectional tape samples activated by manual grinding are shown in Table 1.

Table 1. Contact angle of reference samples					
Material	Left angle	Right Angle			
RTM	71.7	75.7			
Woven	69.0	69.0			
Unidirectional Tape	83.1	83.9			

Table 1. Contact angle o	of reference samples
--------------------------	----------------------

To ensure a better bonding behaviour, laser activated samples must present a lower contact angle than the reference one. Several conditions of the processed samples met this requirement. As commented above, only conditions which present marked resin with high superficial homogeneity and lower contact angle than the reference are considered as suitable. To choose the optimum conditions, the best combination of these requirements are looked for. From these premises, one condition for each material has been chosen as the optimum one. Table 2 shows the parameters, morphology and contact angle of these conditions. As shown in Table 2, different materials require different laser parameter values to obtain the optimum activation condition.

Material	Material RTM		Unidirectional Tape
Power	30%	60%	60%
Frequency	20 kHz	20 kHz	20 kHz
Speed	3000 mm/s	1000 mm/s	2000 mm/s
Number of repetitions	4	2	4
Angular step of radiation	90	90°	0°
Morphology 72x			
Contact angle	LA: 69.9° RA: 66.7°	LA: 57.4° RA: 53.2°	LA: 51.3° RA: 56.4°

Table 2. Ontimum parameters



3.3 Mechanical Test

In order to determine the quality of adhesive joints two mechanical test have been performed. On one hand lap shear strength has been calculated for laser and for manual grinded activated samples. Table 3 shows the values obtained from this test for RTM, woven and unidirectional tape.

Table 5. Lap shear strength (MFA) for studied samples					
Surface Activation Mechanism	RTM	Woven	Таре		
Manual Grinding	24.2	23.0	27.7		
Laser Processing	14.2	27.7	29.8		

Table 3. Lap sl	hear strength	(MPA) fo	or studied sa	mples
				1

The second mechanical test performed was mode I fracture toughness energy test, employed to calculate the mode I fracture toughness energy. Table 4 shows the values obtained from this test for RTM, woven and unidirectional tape, laser and for manual grinded activated samples.

Surface Activation Mechanism	RTM	Woven	Таре
Manual Grinding	891	872	1038
Laser Processing	559	907	1112

Table 4. Mode I fracture toughness energy (J/m^2) for studied samples

From Tables 3 and 4, it can be observed that laser activated samples manufactured by woven and unidirectional tape show slightly better mechanical properties than manual grinded ones. It means that, for these materials, UV laser treatment could be considered as an alternative to manual grinding process for surface activation previous to adhesive bonding. RTM samples activated by laser treatments show worse behaviour than manual grinded ones.

4. CONCLUSIONS

Laser surface activation has been studied as a possible alternative to the current method based on a manual grinding process for three different manufactured CFRPs. The influence of different laser parameters have been studied. Surface morphology and contact angle values have been employed as screening techniques to define optimum laser processing conditions. It has been found that the manufacture processing can be consider as a key parameter in the laser activation process. Laser activated panels of each material, processed with the optimum conditions were adhesively bonded and mechanically tested. Obtained results showed that laser activated samples of woven and unidirectional tape presented slightly better properties than manual grinded activated samples. These results enable to think on laser surface activation as a real option to substitute of manual grinding for surface activation of CFRPs.

Additional work is needed to find new laser processing parameters which improve the mechanical behaviour of RTM activated samples and, ultimately, to understand the influence of the CFRP fabrication process in laser surface activation.



REFERENCES

1. S. KRELING, F. FISCHER, R. DELMDAHL, F. GÄBER, K. DILGER. (2013). Analytical characterization of CFRP laser treated by excimer laser radiation. *Physics Procedia* 41, 282-290.

2. A. WOLYNSKI, T. HERRMANN, P. MUCHA, H. HALOUI, J. L'HUILLIER. (2011). Laser ablation of CFRP using picosecond laser pulses at different wavelengths from UV to IR. *Physics Procedia 12, 292-301*.

3. F. VÖLKERMEYER, F. FISCHER, U. STUTE, D. KRACHT.(2011).Laser based approach for bonded repair of carbon fiber reinforced plastics. *Physics Procedia 12*, 537-542.

4. F. FISCHER, L. ROMOLI, R. KLNG. Laser-based repair of carbon fiber reinforced plastics. (2010). *CIRP Annals – Manufacturing Technology 59, 203-206*.

5. K. FISCHER, S. KRELING, P. JÄESCHKE, M. FRAUNHOFER, D. KRACHT, K. DILGER.(2012).Laser surface pre-treatments of CFRP for adhesive bonding in consideration of the absorption behaviour. *The Journal of Adhesion 88, 350-363*.

6. M. BOTANA GALVIN, M.A. RODRIGUEZ CHACÓN, F.J. BOTANA, L. GONZALEZ ROVIRA. Activación superficial de paneles CFRP mediante láser UV. *MATCOMP13*.



Protections in Carbon Fiber Parts. Structural repairs in aeronautical industry

A. Lavía, M. García-Rubio

Departamento de Interior y Tecnología de Superficies, Ingeniería de Materiales y Procesos, Airbus Operations S.L., Av. John Lennon s/n, Getafe, España.

SUMMARY

Carbon fiber composite has been more and more part of aircraft structures due to the low density and good corrosion resistance of the material compared with some metals. It is well known, in composite manufacturing and design aeronautical communities, that composite are corrosion resistant materials. Due to this fact several protections used in aluminum structures can be omitted when the part is designed on composite.

This principle changes when the composite is a carbon fiber based composite, and there are aluminum parts in the surrounding areas or directly attached to the composite part. In this particular case specific protections shall be applied also to the composite part in order to avoid galvanic corrosion on the aluminum counterpart. That means the presence of carbon fiber composite next of aluminum has an influence in galvanic corrosion speed and behavior of the metallic part. Therefore, carbon composite needs protections that may complicate the manufacturing and/or assembly of the structure.

The way to protect the carbon fiber composite part and the aluminum part itself in such design cases are covered by design manuals. But what happens when a repair shall be applied on an existing carbon fiber composite structure, and aluminum is the only available or suitable material to make the needed repair?

In those cases people designing and applying repairs need to consider also additional protections that they are not use to consider on classical metal to metal repairs.

This work would like to explain some basic rules to be taken in to account when a composite structure needs to be repaired using aluminum parts/patches, in order to avoid further in-service corrosion issues.

KEY WORDS: carbon fiber, protection, repairs



1. INTRODUCTION

In many cases airline repair facilities are not able to manufacture the necessary carbon fiber repair patches to repair carbon fiber parts.

Manufacturing carbon fiber repair patches required to have in stock perishable materials that needs to be stored under controlled temperature conditions. Besides that to transform the material in a solid patch will required specific facilities and tools allowing to cure CFC material in the right shape under defined temperature and pressure conditions. These facilities and tools used only occasionally are quite expensive and will be not profitable. All these constraints, mean that repair CFC structure with CFC cured patches are complex and expensive maintenance support.

Airlines and repair companies would prefer to make, in most of the cases, structural repair for CFC structures is made using aluminum patches, the traditional repair material well known by operator and easier to be stock and prepared.

The consequence of this solution, suitable from the maintenance point of view, is to take in to account under repair conditions contact between to materials considered non-galvanic compatible.

2. COMBINATION CARBON FIBER- ALUMINUM. POTENTIAL CORROSION PROBLEMS

Considering literature data, the electrical potential difference between aluminum alloys (anodic material) and carbon fiber material (cathodic material) is around 1 volt (reference 1). That means the less noble anodic material, aluminum, will corrode due to the presence of a more noble material, carbon fiber part.

The corrosion kinetic of the aluminum will be fast. Therefore, the electrical contact between the two materials if the electrical circuit is closed will increase the corrosion rate of the aluminum part (anode area) by a factor up $to10^4$. To avoid this effect the main means to be taken during repair installation are:

- 1. Protect aluminum patch with the best possible protection : galvanic surface treatment+ paint coats.
- 2. To isolate the direct contact area between aluminum patch -CFC structure.
- 3. Eliminate /avoid accumulation of electrolyte that would close the potential circuit.
- 4. Provide surface protection/insulating means to CFC surface structure, avoiding as much as possible the closure of the electrical circuit.

Current question to the need of point 4 application use to be "why protections shall be applied to the surrounding CFC structure if the aluminum patch and the direct contact areas are already isolated-protected?". There are two main reasons to do so:

- 1. Any undetected/ accidental damage on the aluminum protection will lead to an small exposed anodic area where corrosion can be concentrated.(see figure 1)
- 2. As higher the cathodic area is (larger area of CFC unprotected surfaces) higher current density will be available to induce corrosion in the aluminum protection defect (see figure 1).





Fig. 1. Effect of unprotected CFC (CFRP) surface on defects of aluminum part.

In order to avoid this undesirable effect CFC surfaces shall be protected even if this protection seems to be a redundant one.

3. CFC ELECTRO-CHEMICAL BEHAVIOUR

Carbon fiber composite materials are semi-conductive stuff . The resin component of the material is an insulator, but the continuous carbon fiber element is a conductive one.

This particular characteristic leads to CFC to induce higher corrosion effect on aluminum as more CFC unprotected surface area with potential bare fibers (higher free cathodic area) surrounds the aluminum part.

Clearly cut outs and edges of the CFC parts are critical elements because these areas will present bare carbon fibers (see figure 2).

But even flat surfaces in transverse direction to the fibers can be conflictive from corrosion point of view if the manufacturing process do not ensure full coverage of fibers by the resin and starvation areas can be found in the vicinity of the repair aluminum patch (see figure 2).



Fig. 2. CFC cut edge protection and surface resin starvation examples



Situation will be even more complicated if conductive electrolyte (eg: water) can be accumulated onto the carbon fiber surface in the area where the aluminum repair will be placed. Higher risk of electrolyte accumulation will lead to an extension of the CFC area that will need to be protected by application of insulating products. Figure 3 gives an example not to scale of the different extension of the required area to be protected.



Fig. 3. Top view of an aluminum repair patch installed on a CFC reinforced panel

The extension of the CFC area requiring protection would became even more complex when this area steps/interfere with CFC reinforcements integrated in the structural part . In this case besides the resin protection applied in the cut-out and the surface protection to the flat area, the edges of the reinforcements/stringers shall also be isolated/protected to avoid galvanic effect of the fibers (see figure 3, for high electrolyte risk area).

Under repair conditions, the accessibility to the area to be protected is quite limited. In some cases the cut-out hole performed to eliminate the damage can be the only access to apply the required protection to the CFC structure. Besides that, previous cleaning and sanding of the surface to be protected is needed to ensure good adhesion of the insulation material to the original structure. If the CFC surface presented initially resin starvation this further sanding would potentially increase the naked carbon fibers in the repair area. All these factors would make critical the quality of isolating material application to ensure enough protection and guarantee a suitable galvanic corrosion protection able to stand flying conditions for the whole aircraft life.



4. INFLUENEC OF CFC MANUFACTURING PROCESS ON THE REPAIR QUALITY

A high percentage of aluminum structural repairs are installed on the tool side of the CFC part. Considering all the facts presented in previous paragraphs it will become clear that a manufacturing process able to produce surfaces fully covered by resin on the tool side will be a big help to ensure correct isolation and galvanic protection to any aluminum repair. This full coverage will be a redundant protection when the repair isolating material is applied and is also a coat that would allow surface preparation by sanding with a low risk of exposing additional carbon fibers during repair process .

Other CFC manufacturing factors that can influence repair quality are the release agents used in the process. If the type of release agent used will produce a contaminated surface that cannot be cleaned by the means available at repair process level, it would be possible that the isolation material applied are not going to adhere properly to the structure. A poor adhesion may lead to lose the insulating material in service and or to create crevices were electrolyte can be accumulated and close micro-electrical circuits leading to aluminum corrosion.

Therefore compatibility test should be performed between CFC structural materials and isolating repair materials before selecting the most suitable ones and the relevant surface preparation processes to be used during aluminum repair patch installation.

5. CONCLUSIONS

Structural repair of CFC structures by using of aluminum repair patches is a current practice at airlines and repair stations able to stand the whole aircraft life if suitable protections are provided during repair.

The quality of the CFC surface that will be repaired plays an important role to ensure the elevated protection level requested when non-galvanic compatible materials are used.

Auxiliary materials used during manufacturing of CFC parts may have also an influence on the quality level achieved when isolating materials are applied during repairing processes.

REFERENCES

1. ATLAS Technical Note Nº7 (revised August 2014) ATLAS STEELS





Understanding damage formation in skin-stiffener debond specimens in view of autonomous repair solutions

R. Luterbacher, R.S. Trask, I.P. Bond

Advanced Composites Centre for Innovation and Science, University of Bristol, United Kingdom

ABSTRACT

The damage formation in skin-stiffener debond specimens under tensile static and fatigue loading for two different quasi-isotropic skin lay-ups is investigated. The aim is to select a suitable autonomous self-repair solutions. Different damage initiation mechanisms have been observed for the studied configurations. In one case, the damage initiates in the resin pocket at the tip of the flange and the recommended repair approach uses an intrinsic repair solution. In the other case, the initial damage is transverse matrix cracking in the off-axis plies and a suitable repair solution is the use of a vascular network through which a repair agent is introduced into the structure.

KEYWORDS: Bonded joint, autonomous repair, fatigue damage

1. INTRODUCTION

Fibre reinforced polymers (FRPs) are prone to damage due to a variety of sources such as in-service thermo-mechanical loading, impact damage or manufacturing defects. The principal design philosophy currently employed in the aeronautical sector is essentially "no damage growth". Achieving this requires time consuming and expensive maintenance intervals and leads to overdesigned aircraft, which do not fully exploit the weight saving potential of FRPs.

An alternative, more damage tolerant, approach requires the development of smart bioinspired design solutions combining structural health monitoring [1] and autonomous repair [2]. Whereas the former is already well established and recognised by the certification authorities and original equipment manufacturers, the latter is still in its infancy.

Two different approaches exist for autonomous repair which exploit self-healing: (1) an intrinsic approach, which relies on a host polymer matrix which exhibits reversible polymerisation; and (2) an extrinsic approach, in which an encapsulated healing agent is delivered from within the host matrix or a hollow channel network is introduced into the structure by which a healing agent can be introduced– generally referred to as vascular network. Upon a damage event, either the encapsulated healing agent or healing agent pumped into the vascules flows into the crack plane [3].





Fig. 1. (i)Specimen details and (ii) stress state at the tip of the flange

Identification	Material	Lay Up		
		Skin	Flange	
GF1	913/E-Glass	$[-45_2/0_2/45_2/90_2]_{\rm S}$	$[-45_2/0_2/45_2/90_2]_8$	
GF2	913/E-Glass	$[45_2/90_2/-45_2/0_2]_s$	$[-45_2/0_2/45_2/90_2]_8$	
CF1	SE70/Carbon	[-45/0/45/90] _S	[-45/0/45/90] _s	
CF2	SE70/Carbon	[45/90/-45/0] _s	[-45/0/45/90] _S	

Table 1. Specimen identification

The main focus of research on self-healing materials to date has been on simple geometries and loading cases, such as flat plates tested in compression after impact or in Mode I and Mode II. *Yang et al.* [4] showed that by stitching a mendable polymer into a T-joint, not only the potential of healing is achieved in the structure, but also that the absorbed energy during damage is increased by 23%. *O'Brien et al.* [5] studied the potential of using microcapsules to recover fatigue damage at the flange tip of skinstiffener debond specimens, however, the healing agent volume proved to be insufficient.

A vascular approach may be beneficial over the intrinsic and microcapsule approach, as larger volumes of healing agent can be introduced into the crack plane from a remote reservoir upon a damage event, eliminating the need for the healing agent to survive any manufacturing processes and offering a service life equal to the host structure. However, as the ply structure is interrupted by the vascular network [3], the quantity of vascules has to be limited in order to avoid any detrimental impact on the mechanical performance of the structure.

Within this research, the damage formation is studied in skin-stiffener debond



specimens [6] under tensile fatigue with the aim of defining the ply interfaces into which a vascular network should be introduced to minimise any detrimental effects and maximise any healing function.

2. MATERIALS AND METHODS

2.1 Specimen Details

Minguet et al. [6] proposed skin-stiffener debond specimens to study the debonding of stringers. Specimen details are summarised and loading case in Figure 1 and Table 1.

Two different materials were used, an aerospace grade glass fibre reinforced epoxy tape



Fig. 2. Stress- displacement plot for representative samples of (i) GF1 and GF2 and (ii) CF1 and CF2.

Table 2. Summary	Tensile test resu	ults. In bracket	s one standar	d deviatio
	Material	UTS [MPa]	E [GPa]	

	Material	UIS [MPa]	E Gra
GF1	GF	336 (21)	17.5 (1.2)
GF2	GF	304 (12)	18.5 (0.5)
CF1	CF	694 (30)	39.5 (1.7)
CF2	CF	645 (24)	39.6 (1.9)

913/E-Glass from Hexcel (further referred to as GF) and an out of autoclave marine grade carbon fibre reinforced epoxy tape SE70/Carbon from Gurit (further referred to as CF). The flange was pre-cured according to the manufacturer's specifications, cut to size and chamfered to 20°. The surface of the flange was then prepared for co-bonding by abrading with 500 grit SiC paper followed by cleaning with acetone. After completion the skin and flange were assembled and cured together. Prior to cutting to size with a diamond saw and edge polishing, end tabs were secondary bonded.

2.2 Test Methods

A Schenck Hydropuls[®] PSA universal testing machine, equipped with a calibrated load cell of 75kN range, was used for the static and fatigue tests.

Static tests to failure were performed in accordance with ASTM D3039 at a test rate of 2mm/min. The stiffness was determined using the secant of the load-displacement curve normalized by the skin cross-section.



Fatigue tests were performed in accordance with ASTM D3749 procedure A at a frequency of 2 Hz and R=0.1. The selected fatigue level for all configurations corresponded to approximately 40% of the ultimate tensile strength.

Tensile failure of FRPs under tensile static and fatigue conditions is dominated by fibre failure. However, currently only healing of the host matrix material is thought to be viable. Under tensile loading, the first damage is matrix failure in the off-axis plies. This can be related to stiffness decay [7]. Therefore, damage accumulation was determined by monitoring the stiffness decay of each loading cycle.



Fig. 3. Stiffness decay as function of cycles for (i) GF1 and GF2 and (ii) CF1 and CF2. Error bars correspond to one standard deviation.

3. TEST RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Static Tests

Figure 2 shows representative stress – cross head displacement curves for the four types of studied specimens and Table 2 summarizes the tensile test results.

Due to localised stiffening, the specimen is subjected to an out of plane deflection in addition to the tensile loading. This moment created by the misalignment between the neutral axis of the specimen and the loading axis, is responsible for the debonding of the flange. Even though the bending stiffness of the skin laminates is different for the two lay-ups studied, similar stiffness is observed for the specimens of the same material. In terms of strength, slightly higher values (10% for the GF and 7% for CF) are observed for the configuration 1. For GF1 a plateau stress level is observed during failure at around 300 MPa, resulting in higher strain to failure than for the other configurations.

Different failure sequences were observed for the two lay-up configurations. The sequence was determined by interrupted tests on the GF configurations. Similar observations were found for the CF configurations. The initial damage was observed at approximately 170 MPa. For GF1, the initial damage mechanism was failure of the matrix material located at the tip of the flange.

However, for GF2 the initial failure was transverse failure in the 0° plies. For GF1, delamination was then initiated at the tip of the flange and started to propagate into lower ply interfaces due to the resolved tensile stresses, until reaching the central 90° oriented in the direction of damage propagation. Delamination tended to propagate along plies oriented in the propagation direction instead of migrating through them via





ply splitting [8]. This process was accompanied by transverse failure in the 0° and $\pm 45^{\circ}$ plies.

Fig. 4. Schematic of the damage pattern obtained from microscope images. Note 90° plies are marked in grey.

However, for GF2, transverse damage seemed to saturate in the 0° plies, before the delaminations initiated (at ca. 230 MPa) in the resin pocket located at the tip of the flange. In this case, the delamination could only migrate through the 45_2° plies before reaching the 90_2° plies oriented in the propagation direction. In contrast to GF1, the delamination propagated through three layers (- 45_2° , 0_2° and $-<math>45_2^{\circ}$), explaining the higher strain to failure.

In the case of CF1 no plateau level has been observed. This was attributed to the fact that delamination migration in this case was less prevalent than in the case of GF1. This could be due to the fact that greater porosity has been observed in the out of autoclave material, which could enhance delamination propagation over migration. Similar damage progression has been observed during fatigue testing and is shown in detail in Figure 4.

3.2. Fatigue Tests

Figure 3 shows the stiffness decay as function of cycles. Similar decay has been observed for the different lay-up configurations. Two different regimes can be observed for all configurations: A rapid decay until approximately 10000 cycles, followed by a slower propagation regime. Figure 4 schematizes the different damage patterns observed by optical microscopy during the two fatigue damage regimes for the GF specimens. For the CF specimen similar damage patterns were observed. For GF1, the initial damage initiated at the resin pocket at the tip of the flange. A delamination propagated from this matrix damage reducing the effective stiffening length. With increasing amount of fatigue cycles the delamination propagates and migrates into lower interfaces. In addition, transverse damage was observed in the off-axis plies.

The damage for GF2 was initiated by transverse failure in the central 0_4° plies outside of the flange area. Once the transverse damage reached saturation outside the reinforced region, a delamination was initiated at the tip of the flange. This delamination then propagated and migrated into lower ply interfaces until reaching the ply oriented in the propagation direction.



3. CONCLUSIONS

The damage progression for skin-stiffener debonds specimens with different skin lay-ups has been described both under tensile static and fatigue conditions. Understanding the damage initiation and progression is crucial for selecting the most appropriate self-healing approach.

Depending on the damage mechanism, different self-healing approaches may be more appropriate. To address the matrix damage initiating at the tip of the flange, an intrinsic approach should be able to recover such matrix cracks. However, to address the transverse damage and delamination, an extrinsic approach with a vascular network seems more suitable, as larger damage volumes can be targeted. For further studies it has to be taken into account that to minimise any detrimental effects of the vascules on the mechanical performance of the host structure, they must be introduced into plies oriented in the loading direction. Therefore, in the case of configuration 1, the use of localised changes of fracture toughness has to be considered in order to steer the delaminations into the vascular network.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors would like to thank the EPSRC (EP/G036772/1), the FP7 HIPOCRATES project (ACP3-GA-2013-605412) and Fundació Obra Social la Caixa for funding.

BIBLIOGRAPHY

- 1. BOLLER, C. (2001). Ways and options for aircraft structural health management. *Materials and Structures, 10, pp. 432-440.*
- 2. BLAISZIK, B.J. et al. (2010). Self-Healing Polymers and Composites. *Annual Review of Materials Research, 40, pp.179-211.*
- 3. NORRIS, C.J., BOND, I.P., TRASK, R.S. (2011). Interactions between propagating cracks and bioinspired self-healing vascules embedded in glass fibre reinforced composites. *Composites Science and Technology*, *71*, *pp.* 847-853.
- 4. YANG, T. et al. (2013). Healing of carbon fibre-epoxy composite T-joints mendable polymer fibre stitching. *Composites: Part B, 45, pp. 1499-1507.*
- O'BRIEN, T.K, White S.R. (1996). Assessment of composite delamination selfhealing via micro-encapsulation in Proceedings of the American Society for Composites, 23rd Technical Conference, Memphis, USA, pp. 116-135.
- MINGUET, P.J., O'BRIEN, T.K. (1996). Analysis of Test Methods for characterizing skin/stringer debonding failures in reinforced composite panels *in Composite Materials: Testing and Design (Twelfth Volume)* (Ed. Deo, R.B. and Saff, C.R.), pp.105-124, American Society for Testing and Materials ASTM, West Conshohocken, Pennsylvania.
- 7. TALREJA, R. (1985). Transverse Cracking and Stiffness Reduction in Composite Laminates. *Journal of Composite Materials, 19, pp. 355-375*
- 8. SINGH, S., GREENHALGH, E.S. (1998). Micromechanics of interlaminar fracture in carbon fibre reinforced plastics at multidirectional ply interfaces under static and cyclic loading. *Plastic Plastics, rubber and composites processing and applications,* 27, pp. 220-226



Aplicabilidad de los modelos analíticos existentes para predecir la rotura de uniones adhesivas tanto flexibles como rígidas

M. Cabello¹, <u>F. Martínez</u>¹, A. Cenitagoya¹, J. Zurbitu¹, J. Renart², A. Turon²

1. Departamento de Diseño Mecánico, IK4-IKERLAN, España.

2. AMADE, Universidad de Girona, España. Felix.Martinez@ikerlan.es

RESUMEN

El uso de uniones adhesivas en aplicaciones estructurales con materiales compuestos es cada vez mayor. Sin embargo, los modelos analíticos y numéricos existentes en la literatura que permitan su modelización presentan aún un gran potencial de desarrollo para su utilización en el diseño de uniones avanzadas de materiales compuestos. Existe una gran variedad de adhesivos con diferentes propiedades en cuanto a comportamiento mecánico y de fractura. Numerosos modelos han sido propuestos en la literatura para predecir el comportamiento de uniones adhesivas, sin embargo no hay un consenso universal para utilizar estos modelos con suficiente precisión. Los modelos existentes no son capaces de predecir con fiabilidad la respuesta de adhesivos rígidos y flexibles con un único modelo, por lo que aún queda trabajo por realizar en el desarrollo de los mismos. El principal objetivo de este trabajo es evaluar la predicción de los modelos analíticos más comunes mediante ensayos experimentales de una configuración Single Lap-Joint (SLJ) tanto para adhesivos flexibles como rígidos. También han sido implementados modelos FEM apropiadamente contrastados con resultados experimentales obtenidos mediante técnicas de correlación de imágenes (DIC) para evaluar su precisión en la predicción de la distribución de tensiones en el interior de la unión y comparados con las predicciones de los modelos analíticos.

PALABRAS CLAVE: Adhesivos, SLJ, criterio de fallo, modelos analíticos.

1. INTRODUCCIÓN

Los adhesivos estructurales se emplean cada vez con más frecuencia en aplicaciones industriales, como por ejemplo en la del automóvil, donde presentan una tasa media de crecimiento anual de más del 7 % [1]. El comportamiento mecánico de las uniones adhesivas ha sido objeto de análisis en numerosos trabajos, y su estudio se ha incrementado exponencialmente a lo largo de los últimos 50 años, aportándose diferentes modelos de cálculo para su predicción. Existe una gran variedad de adhesivos que se clasifican en diferentes grupos según sus propiedades; sin embargo, los métodos de cálculo existentes en la literatura no son capaces de representar con fiabilidad el comportamiento conjunto de adhesivos rígidos y flexibles. Estos últimos adquieren cada vez más importancia ofreciendo numerosas ventajas en términos de



amortiguación, comportamiento ante impacto, mayor vida a la fatiga, etc. [2,3], por lo que se hace necesario evaluar la efectividad de los métodos de cálculo de uniones utilizando estos nuevos adhesivos. Diferentes autores han centrado los esfuerzos en la caracterización adecuada de las propiedades mecánicas de los adhesivos flexibles [4-6] y trabajos más recientes hacen una comparativa del comportamiento mecánico y su caracterización experimental entre uniones adhesivas rígidas y flexibles [3].

En [7] se llevó a cabo una revisión exhaustiva de los principales modelos de análisis, concluyendo que el comportamiento no lineal del material es difícil de incorporar, por lo que la mayor parte de los análisis son elásticos-lineales, tanto para los adherentes como para el adhesivo. En general estos modelos han sido desarrollados para aplicaciones con adhesivos rígidos, de pequeño espesor y comportamientos elásticolineales, aunque es bien conocido que los adhesivos flexibles tienen comportamientos hiperelásticos [8]. La capacidad de los modelos analíticos existentes para predecir la carga de rotura de estos adhesivos flexibles ha sido poco estudiada. En [9] se evaluó la respuesta de algunos modelos analíticos para predecir comportamientos de rotura en las uniones con adhesivos flexibles. Sin embargo, la predicción de los modelos en términos de tensiones a lo largo del solape no ha sido directamente contrastada mediante un ensayo experimental debido a la dificultad real de obtener las distribuciones tensiones dadas por los modelos analíticos. En este trabajo se amplían los resultados obtenidos en [9] realizando un estudio comparativo de la predicción de los modelos tanto para adhesivos rígidos como flexibles, a través de validaciones experimentales, evaluando su efectividad en términos de tensiones y fuerza de rotura.

2. CARACTERIZACIÓN EXPERIMENTAL

2.1 Materiales

Para este estudio se ha seleccionado un adhesivo rígido de dos componentes estructural poliuretano ARALDITE-2021, suministrado por Hunstman y otro flexible mono componente SILKRON POLYMER H-100 de Krafft. Para la fabricación de las probetas SLJ se utilizaron sustratos de acero inoxidable AISI-420 de alto límite elástico (550 MPa) y 2 mm de espesor, con el fin de asegurar un comportamiento elástico-lineal de los adherentes y evitar su plastificación.

Las propiedades mecánicas de los adhesivos empleados se determinaron a partir de ensayos de tracción Bulk y cortadura TAST. Una descripción detallada sobre del procedimiento utilizado para la obtención de las propiedades de los adhesivos puede ser vista en [9]. En la Tabla 1 se muestra un resumen de las principales propiedades mecánicas obtenidas para ambos adhesivos.

Tabla 1. Propiedades mecánicas de los adhesivos utilizados					
Propiedad (MPa)	Araldite-2021	Silkron-H100			
Módulo de Young - E_a	1490	3.9			
Módulo de cortadura - <i>G</i> _a	560	1.3			
Resistencia tracción - σ_r	34.3	3.1			
Resistencia a cortadura - τ_r	21.3	2.2			



Todas las probetas utilizadas en el presente trabajo para la caracterización de los adhesivos y la validación de los modelos se curaron durante un período de dos y una semanas en una cámara climática, a temperatura de 50 °C y 40 °C y humedad relativa de 80 % y 30 % para Silkron-H100 y Araldite-2021 respectivamente.

2.2 Método de ensayo

Se llevó a cabo una campaña experimental con probetas en configuración *Single Lap Joint* (SLJ) con el fin de comparar los resultados experimentales con la predicción de los modelos analíticos implementados en este trabajo. Todos los ensayos se efectuaron a temperatura ambiente en una máquina universal de ensayos Zwick / Roell a una velocidad de 0,2 mm/min. Las probetas SLJ utilizadas con ancho de 30 mm y espesor de adhesivo de 0,2 mm y 0,5 mm para el caso de adhesivo rígido y flexible respectivamente se muestran en la Figura 1a.



Fig. 1. a) Geometría de las probetas SLJ (dimensiones en mm); b) Configuración de ensayo SLJ y resultados DIC.

Diferentes longitudes de solape fueron utilizados con el objetivo de estudiar su influencia en el proceso de rotura. La Figura 1b muestra la configuración utilizada para los ensayos SLJ. Se utilizó una técnica de correlación de imágenes (DIC) para determinar experimentalmente la deformación del adhesivo en el lateral del espécimen a lo largo del solape y compararlo con modelos de elementos finitos (FEM) que una vez validados se emplearon para evaluar la predicción de los diferentes modelos analíticos.

3. MODELOS ANALÍTICOS

En este trabajo se han implementado algunos de los modelos más comunes en la literatura para simular una unión adhesiva en configuración SLJ. Cada modelo lleva asociado un criterio de fallo basado en tensiones. Muchos de estos modelos han sido una evolución de otros al incorporárseles diferentes mejoras. Los modelos implementados y sus criterios de fallo correspondientes se resumen en la Tabla 2.



Modelos	Criterio de Fallo [*]	
Volkersen	$\tau > \tau_r$	
Goland and Reissner	$\tau > \tau_r \& \sigma > \sigma_r$	
Ojalvo and Edinoff	$\tau > \tau_r \& \sigma > \sigma_r$	
Crocombe and Bigwood	$\tau > \tau_r \& \sigma > \sigma_r$	
Hart-Smith	$\tau > \tau_r \& \sigma > \sigma_r$	
Adams et al.	$\gamma > \gamma_p \& GY$	
[*] (τ y σ tensión de cortadura y pelado, γ deformación de cortadura, γ_p		
límite elástico de fallo a cortadura, GY estado de global yielding)		

Tabla 2. Modelos analizados y sus criterios de fallo asociados.

El detalle y las principales características de cada modelo pueden consultarse en [7] y [9]. Los modelos no lineales basados en el comportamiento elástico-plástico del adhesivo proporcionan algunas ventajas para modelar adhesivos flexibles, por ejemplo, los modelos de *Hart-Smith* (elástico-plástico) y *Adams et al* contemplan dos zonas: una región central elástica-lineal y dos regiones exteriores plastificada. Cuando el adhesivo plastifica por completo, la unión llega a su capacidad máxima de carga. Este estado se llama *Global Yielding* (GY) [10]. Adams et al también incorpora el fallo del adherente en la predicción del comportamiento de la unión.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se ha realizado un modelo FEM simulando las mismas condiciones del ensayo real de una probeta SLJ, en este caso de solape igual a 30 mm y validado su comportamiento mediante una comparación con los resultados obtenidos experimentalmente. En la Figura 2 se muestra la comparación entre los resultados del FEM y el DIC.



Fig. 2. Comparación de las deformaciones obtenida mediante DIC y FEM en la cara lateral de la probeta SLJ a lo largo del solape.

De los resultados de la Figura 2 se concluye que los modelos FEM utilizados predicen correctamente los resultados experimentales obtenidos. Para evaluar las predicciones de los modelos analíticos se realiza una comparativa de la predicción de la distribución de tensiones a lo largo del solape con lo ofrecido por el modelo FEM, véase la Figura 3.



Fig. 3. Tensión de cortadura y pelado a) Araldite-2021 b) Silkron H100.

Como muestra la Figura 3a, para el caso del adhesivo rígido, la distribución de tensiones coincide con la predicción del modelo FEM antes validado mediante DIC. Además, casi todos los modelos son aproximadamente coincidentes con el comportamiento real. En cambio para el adhesivo flexible, Figura 3b, los modelos FEM predicen bien el comportamiento de cortadura mientras que no reproduce correctamente el de pelado. El modelo que mejor se aproxima para este último caso es el de *Ojalvo and Edinoff*.

La predicción de la fuerza de rotura es también un factor clave en la utilización de estos modelos para el diseño de uniones adhesivas, lo que dependerá del criterio de fallo que se utilice en su caso y que se presenta en la Tabla 2. En la Figura 4 se muestra una comparación de la predicción de los modelos en cuanto a fuerza de rotura.



Fig. 4. Fuerza de rotura de los SLJ ensayados y comparación con la predicción de los modelos analíticos a) Araldite-2021 b) Silkron H100

En la Figura 4a se observa que el modelo que mejor predice la rotura para las uniones con adhesivo rígido está basado en el concepto de *Global Yielding* debido a que el resto predice el fallo cuando la tensión máxima llega al valor crítico, mientras que este concepto predice el fallo cuando la unión llega a su máxima capacidad de carga. Para el adhesivo flexible, Figura 4b, las predicciones de los modelos a falla por cortadura son similares entre sí, no siendo capaces de predecir la no linealidad obtenida experimentalmente y no dándose el fallo de pelado predicho.

4. CONCLUSIONES

Se han validado los modelos analíticos clásicos SLJ para uniones adhesivas mediante ensayos experimentales. El procedimiento experimental utilizado mediante DIC ha permitido validar un modelo FEM que se utilizó para evaluar las predicciones de los modelos analíticos en términos de comportamiento de tensiones. Los modelos



mostraron buena predicción en términos de tensiones para los adhesivos rígidos y menor capacidad para predecir el pelado en los flexibles. La carga más influyente en una unión con adhesivo flexible es la de cortadura teniendo mucha menor importancia la de pelado a diferencia de lo ocurrido en un adhesivo rígido. La predicción de las fuerzas últimas de rotura de la unión es mejor mediante un criterio de falla de *Global Yielding*, ya que los criterios en tensiones predicen el inicio del daño pero no la rotura total. No obstante los modelos no han sido capaces de prever el comportamiento no lineal obtenido por los resultados experimentales de SLJ realizado teniendo en cuenta un adhesivo flexible, por lo que se considera necesario profundizar en el desarrollo de modelos analíticos más precisos para conocer de antemano el comportamiento de adhesivos flexibles.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el Gobierno Español por la financiación de este trabajo mediante los proyectos DPI2012-34465 y MAT2012-37552-C03-03.

REFERENCIAS

- 1. HE, X. (2011). A review of finite element analysis of adhesively bonded joints. *Int. J. Adhes. Adhes. 31, 248–264.*
- 2. LU, Y., BROUGHTON, J., WINFIELD, P. (2014). A Review of Innovations in Disbonding Techniques for Repair and Recycling of Automotive Vehicles. *Int. J. Adhes. Adhes.*
- LOUREIRO, A.L., DA SILVA, L.F.M., SATO, C., FIGUEIREDO, M.A. V. (2010). Comparison of the Mechanical Behaviour Between Stiff and Flexible Adhesive Joints for the Automotive Industry. J. Adhes. 86, 765–787.
- 4. BANEA, M.D., DA SILVA, L.F.M. (2009). Mechanical Characterization of Flexible Adhesives. J. Adhes. 85, 261–285.
- 5. CRÉAC'HCADEC, R., JAMIN, G., COGNARD, J.Y., JOUSSET, P. (2013). Experimental analysis of the mechanical behaviour of a thick flexible adhesive under tensile/compression-shear loads. *Int. J. Adhes. Adhes.*
- 6. SALDANHA, D.F.S., CANTO, C., DA SILVA, L.F.M., CARBAS, R.J.C., CHAVES, F.J.P., NOMURA, K., UEDA, T. (2013). Mechanical characterization of a high elongation and high toughness epoxy adhesive. *Int. J. Adhes. Adhes.*
- 7. DA SILVA, L.F.M., DAS NEVES, P.J.C., ADAMS, R.D., SPELT, J.K. (2009). Analytical models of adhesively bonded joints—Part I: Literature survey. *Int. J. Adhes. Adhes. 29, 319–330.*
- 8. DUNCAN, B., DEAN, G. (2003). Measurements and models for design with modern adhesives. *Int. J. Adhes. Adhes. 23, 141–149.*
- 9. CABELLO, M., CENITAGOYA, A., RENART, J., ZURBITU, J., TURON, A. (2014). A comparative study on the applicability of existing analytical models to predict failure of flexible adhesives joints. *EURADH2014*.
- QUISPE RODRÍGUEZ, R., DE PAIVA, W.P., SOLLERO, P., BERTONI RODRIGUES, M.R., DE ALBUQUERQUE, É.L. (2012). Failure criteria for adhesively bonded joints. *Int. J. Adhes. Adhes.* 37, 26–36.



Influencia de la geometría de adherentes y adhesivo en el comportamiento de uniones adhesivas a solape simple en laminados

E. M. Moya-Sanz, L. M. Fernández-Cañadas, I. Iváñez, S. K. García-Castillo Departamento de Mecánica de Medios Continuos y Teoría de Estructuras, Universidad Carlos III de Madrid, España

RESUMEN

En las uniones adhesivas de materiales compuestos la transferencia de carga y la concentración de tensiones entre los adherentes y el adhesivo, son aspectos fundamentales a estudiar. En este trabajo se ha desarrollado un modelo numérico 2D, mediante el código de elementos finitos Abaqus/Standard, que permite estudiar uniones adhesivas a solape simple de laminados de cinta sometidos a cargas en el plano. La unión adhesivo-adherente se ha modelizado mediante el uso de elementos cohesivos, que permiten evaluar la degradación del adhesivo durante la aplicación de la carga. El modelo se ha validado comparando sus resultados con datos de carga de rotura tomados de la literatura científica. Tras la validación se ha evaluado la influencia de la variación de la geometría de los adherentes y adhesivos en el comportamiento de la unión. Se analizarán parámetros tales como la longitud de solape, el espesor del adhesivo, el escalonado del adherente y el ángulo de biselado de los adherentes y adhesivos.

PALABRAS CLAVE: uniones adhesivas, adherentes, adhesivo, geometría, FEM.

1. INTRODUCCIÓN

De forma general, los componentes estructurales fabricados con materiales compuestos no se fabrican en piezas monolíticas, si no que su montaje implica la unión piezas de diferentes geometrías y tamaños. La unión de estas piezas puede llevarse a cabo mediante la utilización de remaches, roblones o tornillos, dando lugar a uniones mecánicas, o mediantes uniones adhesivas. A diferencia de las uniones mecánicas, las uniones adhesivas añaden un mínimo de peso estructural y eliminan los concentradores de tensiones debido a la ausencia taladros [1]. Sin embargo, las uniones adhesivas presentan un inconveniente en la transferencia de carga entre los adherentes y el adhesivo, debido a que en la zona de solape tienen lugar tensiones de cortadura y de pelado con una distribución no uniforme [2] que dan lugar a una incertidumbre en la resistencia mecánica de la unión, lo que conlleva la utilización de mayores coeficientes de seguridad y, por consiguiente, un diseño no optimizado [3].

Las uniones adhesivas a solape simple son las más utilizadas debido a su simplicidad y eficiencia. Su principal desventaja es la concentración de tensiones de cortadura y pelado en los extremos de la zona de solape. Algunas de las alternativas que se pueden



adoptar para mejorar la eficiencia de este tipo de unión son: variar la geometría de los adherentes, adhesivo y del rebose [3, 4].

Las metodologías que permiten estudiar el comportamiento mecánico son de tipo analítico, numérico y experimental. En el caso de los modelos analíticos y numéricos es fundamental el conocimiento de las propiedades mecánicas de los adherentes y el adhesivo [5]. Existen tres aproximaciones que permiten modelizar el fallo de la unión adhesiva: Mecánica de Medios Continuos, Mecánica de la Fractura y Modelos de Daño Progresivo. Los modelos basados en daño progresivo utilizan elementos cohesivos, que permiten combinar aspectos de la Mecánica de Medios Continuos para predecir el inicio de fallo y de la Mecánica de la Fractura para prever el crecimiento del mismo [6].

En uniones adhesivas las variables geométricas de los adherentes y el adhesivo son factores determinantes para un diseño óptimo [3]. En este trabajo se ha desarrollado un modelo numérico, implementado en el código de elementos finitos Abaqus/Standard, que permite estudiar uniones adhesivas a solape simple de laminados que se encuentran sometidos a cargas de tracción. El modelo se validará y se evaluarán diversas variables geométricas del adherente y el adhesivo.

2. DESCRIPCIÓN DEL MODELO NUMÉRICO

Con el objetivo de evaluar la influencia de diferentes parámetros geométricos en el comportamiento mecánico de uniones a solape simple, se ha desarrollado un modelo numérico 2D utilizando el código Abaqus/Standard.

El modelo está constituido por dos materiales: un laminado unidireccional carbonoepoxi (SEAL® Texipreg HS 160 RM) de 16 láminas, definido como material elásticolineal y ortótropo, que conforma los adherentes de la unión y un adhesivo dúctil de base de poliuretano, SikaForce 7888. Las propiedades de ambos se encuentran recogidas en el trabajo desarrollado por Neto et al. [5].

El adhesivo se ha modelizado mediante el uso de elementos cohesivos, que permiten estudiar la separación de dos interfaces, tomando la forma de una ley de tracciónseparación. Para que el material quede totalmente definido por sus propiedades cohesivas, es preciso conocer la tensión máxima que puede transmitir y la separación antes de iniciar el daño, así como la energía de rotura en cada uno de los modos, recogidas todas en la Tabla 1. Según las propiedades descritas por el fabricante [7], el adhesivo tiene el mismo comportamiento a tracción y a cortadura hasta comenzar la degradación del mismo.

Tabla 1. Fropledades collesivas del adlesivo [5,7]			
E = 1.89 GPa	$t_n^0 = 28.60 \text{ MPa}$	$G_n^{\ c} = 702.3 \text{ N/m}$	$\delta_n^0 = 0.015 \text{ m}$
G = 0.727 GPa	$t_s^0 = 28.60 \text{ MPa}$	G _s ^c = 8720 N/m	$\delta_{s}^{0} = 0.015 \text{ m}$

Tabla 1. Propiedades cohesivas del adhesivo [5,7]

La longitud de los adherentes es de 140 mm, con un espesor de 2,4 mm. El adhesivo tiene un espesor de 0,2 mm y la longitud de solape es de 40 mm, tal y como se muestra en la Figura 1. La unión adhesivo-adherente se ha llevado a cabo a través de interacciones tipo *"Tie"*, que no permiten desplazamiento relativo entre las superficies.




Figura 1. Esquema del problema

Para el mallado de los adherentes se han utilizado elementos CPE4 de 4 nodos, con deformación plana y compatibles con los elementos empleados en el adhesivo, COH2D4, elemento cohesivo de 4 nodos. Se ha realizado un análisis de la sensibilidad de la malla y se ha seleccionado el tamaño de elemento de menor coste computacional sin comprometer los resultados.

La validación del modelo se ha realizado con los resultados numéricos y experimentales obtenidos por Neto et al. [5]. En la Figura 2 se muestra la variación de la carga de rotura de la unión para diferentes longitudes de solape, obteniendo una desviación máxima, aislada, del 13% para una longitud de solape de 10 mm, el resto de desviaciones no superan el 5,6% con respecto a los datos experimentales. Por lo tanto, se puede considerar validado el modelo.



Fig. 2. Validación del modelo numérico

3. RESULTADOS

Para evaluar la influencia de las variaciones geométricas en la carga de rotura y en el desplazamiento vertical del adherente, se han realizado algunas variaciones geométricas con respecto al modelo de referencia mostrado en la Figura 1. Tales variaciones son: espesor del adhesivo, escalonado del adherente (ver esquema en la Figura 3) y ángulo de biselado del adherente, del adhesivo y de ambos (ver esquemas en la Figura 5). Estas variaciones están enfocadas a reducir las tensiones de pelado en el adhesivo [8] y así valorar el efecto de la excentricidad de las cargas en la unión. Los resultados se presentan como variaciones porcentuales con respecto a los del modelo de referencia que se muestra en la Figura 1, que tiene una carga de rotura de 16,324 KN y un



desplazamiento vertical del adherente de 0,0293 mm. La variación del espesor del adhesivo se realizó desde 0,01 mm hasta 0,4 mm, observándose una disminución de la variación de la carga de rotura desde 101,24 % hasta un 99,96 %. Por el contrario, el desplazamiento vertical se ve incrementado desde un 92,78 % hasta un 111,11%.

En el escalonado, se han estudiado tres espesores de escalón que corresponden a un 25%, 50%, 75% del espesor del adherente. La Figura 3 muestra las variaciones de la carga de rotura en función de la longitud del escalón. Se observa que para la mínima longitud de escalón estudiada, 2,5 mm, la variación en la carga de rotura es independiente del espesor, es decir, para longitudes muy pequeñas, el escalonado no supone una mejora y el comportamiento es similar a la unión sin escalón. Para la máxima longitud de escalón estudiada, se observa una reducción de la carga de rotura en el caso de escalón de menor espesor. Para todos los casos estudiados existe una relación óptima de espesor/longitud en porcentaje del escalón que se encuentra entre un 6,4% y 8%.



Fig. 3. Variacion de la carga de rotura para diferentes escalonados

En relación con los desplazamientos verticales en función de la longitud de escalón (Figura 4), se observan tendencias similares para los tres espesores estudiados. Alcanzándose el desplazamiento mínimo en relaciones de espesor del escalón entre el 5,3% y el 9,6% de la longitud del mismo. Adicionalmente, los mínimos desplazamientos se obtienen para el escalón de menor espesor.



Fig. 4. Variacion de del desplazamiento vertical para diferentes escalonados



Se ha estudiado el biselado del adherente, del adhesivo y de ambos y sus resultados se muestran en las Figuras 5 y 6, con un primer caso de ángulo de biselado de 90° que se corresponde con el modelo inicial. Un biselado del adherente mayor a 20° tiene una influencia despreciable en la carga de rotura, como consecuencia, el biselado tanto de los adherente como de los adherentes y el adhesivo tienen efectos similares sobre la carga de rotura. El diseño óptimo, de todos los estudiados en el biselado de los adherentes y el adhesivo con un ángulo de 15°.

En la Figura 6 se muestra una considerable disminución de la variación del desplazamiento vertical para ángulos de biselado reducidos. Sin embargo, el biselado de los adherentes puede llegar a ser perjudicial para ángulos desde 90° a 25°, ya que se incrementa el desplazamiento vertical por encima del desplazamiento del modelo de referencia.



Fig. 5. Variacion de la carga de rotura para diferentes biselados



Fig. 6. Variacion de del desplazamiento vertical para diferentes biselados

4. CONCLUSIONES

En este trabajo se ha desarrollado un modelo numérico, implementado en el código de elementos finitos Abaqus/Standard, que permite estudiar uniones adhesivas a solape simple de laminados que se encuentran sometidos a cargas de tracción. El modelo se ha validado y se han podido evaluar diversas variables geométricas de los adherentes y el



adhesivo buscando una solución de compromiso entre la carga que soporta y la excentricidad de la misma.

Los escalones de pequeña longitud no suponen una mejora en la carga de rotura, pues su comportamiento es similar al de una unión sin escalón. La relación espesor/longitud del escalón de 6,4% a 8 % permite obtener el máximo incremento de carga de rotura. Los mínimos desplazamientos verticales se obtienen para una relación espesor/longitud del escalón de 5,3% y el 9,6%. A la vista de estos resultados, se concluye que una relación espesor/longitud de escalón 7,2±0,8 % proporciona una unión optimizada, según los términos aquí estudiados.

El biselado de los adherentes, solo tiene efectos significativos sobre las variables estudiadas para ángulos menores a 20°, mientras que los efectos del biselado del adhesivo están siempre presentes. A la vista de los resultados, la solución óptima es el biselado de 15° del adherente y el adhesivo de forma simultánea. Los desplazamientos verticales de los adherentes se ven muy reducidos para dicha solución.

AGRADECIMIENTOS

Se agradece la financiación recibida para el desarrollo de este trabajo del Ministerio de Economía y Finanzas de España en el marco del proyecto DPI2013-42240-R.

REFERENCIAS

- KWANG-SOO, K., YEONG-MOO, Y., GWANG-RAE, C., CHUN-GON, K. (2006). Failure prediction and strength improvement of uni-directional composite single lap bonded joints *en Compos Struct.*, 72, pp 477-485.
- MAGALHÃNES, A.G., DE MOURA, M.F.S.F., GONÇALVES, J.P.M. (2005). Evaluation of stress concentration effects in single-lap bonded joints of laminate composite materials *en Int J Adh & Adh.*, 254, pp. 313-319.
- 3. BANEA, M.D. Y DA SILVA, L.F.M. (2009). Adhesively bonded joints in composite materials: an overview *en Proceedings of the institution of Mechanical Engineers, Part L: Journal of Materials Design and Applications 223*.
- 4. VICENTINI, D.F. (2008). Análisis 3D elástico y 2D elastoplástico de una esquina bimaterial en uniones adhesivas (Tesis de Máster). Universidad de Sevilla, Sevilla.
- 5. NETO, J.A.B.P., CAMPILHO, R.D.S.G., DA SILVA, L.F.M. (2012). Parametric study of adhesive joints with composites *en Int J Adh & Adh.*, *37*, *pp. 96-101*.
- SENTHIL, K., AROCKIARAJAN, A., PALANINATHAN, R., SANTOSH, B., USHA, K.M. (2013). Defects in composite structures: its effects and prediction methods- A comprehensive review *en Compos Struct.*, 106, pp. 139-149.
- 7. GRUPO SIKA. Hoja de Datos del Producto (Versión 3), SikaForce®-7888 L10. Recuperado de www.esp.sika.com. (Última visita: 17/04/2015).
- 8. CAMPILHO, R.D.S.G., DE MOURA, M.F.S.F., DOMINGUES, J.J.M.S. (2009). Numerical prediction on the tensile residual strength of repaired CFRP under different geometric changes *en Int J Adh & Adh.*, *29*, *pp. 195-205*.



Modelización de reparaciones adhesivas de laminados de pequeño espesor de material compuesto

L. M. Fernández-Cañadas, E. M. Moya-Sanz, I. Iváñez, S. Sánchez-Sáez Departamento de Mecánica de Medios Continuos y Teoría de Estructuras, Universidad Carlos III de Madrid, España.

RESUMEN

En el presente trabajo, se ha desarrollado un modelo numérico 3D mediante Abaqus/ Standard de una unión adhesiva a solape simple de laminados delgados sometida a un estado de tracción uniaxial en condiciones estáticas, como primera aproximación al estudio de reparaciones adhesivas de tipo parche. El modelo, validado mediante resultados de la literatura científica, ha permitido estudiar la influencia en el comportamiento de la unión adhesiva de la variación de parámetros fundamentales relativos a las propiedades del adhesivo.

PALABRAS CLAVE: Reparaciones adhesivas, laminados delgados, modelo numérico.

1. INTRODUCCIÓN

Los componentes estructurales fabricados con materiales compuestos son ampliamente utilizados en el sector del transporte aéreo debido a sus excelentes propiedades mecánicas y ligereza, lo que supone una reducción en el peso de la aeronave y, consecuentemente, un menor consumo de combustible, incrementando así su eficiencia. El alto nivel de integración y gran tamaño de estos componentes puede suponer la imposibilidad de su sustitución al sufrir daños durante su vida en servicio, siendo la reparación una alternativa dado el ahorro económico y temporal que supone.

Las reparaciones adhesivas ofrecen ciertas ventajas frente a las reparaciones mecánicas, ya que son las únicas aplicables a laminados delgados. Por ello, existe un creciente interés en el estudio del comportamiento estructural de reparaciones adhesivas, el cual resulta complejo debido al gran número de parámetros influyentes. Diversos autores han estudiado el comportamiento de este tipo de reparaciones [1-3], siendo poco numerosos los que focalizan sus esfuerzos en el análisis de la influencia de diferentes parámetros sobre su comportamiento [4-5].

En este trabajo, como primera aproximación al estudio de reparaciones adhesivas de tipo parche, se ha estudiado una unión a solape simple de dos laminados delgados de material compuesto que se encuentra bajo cargas uniaxiales de tracción en condiciones estáticas, analizando la influencia de la energía de fractura y la resistencia del adhesivo sobre la carga máxima soportada por la unión, el desplazamiento de la misma y el giro con la variación de la longitud de solape y el espesor del adhesivo.



2. DESCRIPCIÓN DEL PROBLEMA

Para analizar en detalle el comportamiento de reparaciones adhesivas se ha realizado un modelo numérico 3D de una unión a solape simple de laminados delgados bajo cargas de tracción en condiciones estáticas, Figura 1, con el código comercial Abaqus/Standard tomando como referencia el trabajo de *Campilho et al.* [4], que estudia la respuesta de la misma configuración experimentalmente y mediante un modelo 2D.



Fig. 1. Geometría del modelo 3D desarrollado.

2.1. Modelo numérico

Cada laminado unidireccional $[0]_{16}$ de fibra de carbono en matriz epoxy se ha modelizado asumiendo un comportamiento elástico lineal. Se ha empleado un adhesivo de naturaleza epoxy, Araldite 2015 [4]. La respuesta del adhesivo se ha definido mediante un modelo de zona cohesiva, el cual permite reproducir tanto el comportamiento elástico lineal del adhesivo hasta alcanzar un valor de carga máxima, como la pérdida de rigidez asociada al inicio del daño y desarrollo del mismo con la aparición de grietas debidas a fallos locales. Su comportamiento se define mediante una matriz constitutiva elástica que relaciona tensiones y deformaciones hasta alcanzar el valor de resistencia t_n^0 , t_s^0 y t_t^0 , donde el subíndice *n* hace referencia a la dirección normal y los subíndices s y t a las direcciones tangenciales. A partir de ese instante el material se degrada linealmente conforme a la ley tracción-separación establecida hasta producirse el fallo a un determinado desplazamiento, denominado desplazamiento relativo de fallo $\delta_n^{\ f}$, $\delta_s^{\ f}$ y $\delta_t^{\ f}$. El área encerrada bajo la curva tracción-separación se define como tenacidad o energía de fractura, $G_n^{\ C}$, $G_s^{\ C}$ y $G_t^{\ C}$, y representa la energía necesaria para que se produzca el fallo de la unión. El inicio del daño se ha definido mediante un criterio cuadrático basado en tensiones. Tras realizar un análisis de sensibilidad de la malla para asegurar la precisión de los resultados, se han empleado un total de 75000 elementos SC8R y 3750 elementos COH3D8, compatibles con anteriores.

2.2. Validación del modelo

El modelo numérico ha sido validado comparando los resultados con los experimentales y numéricos en 2D de *Campilho et al.* [4], observándose una elevada correspondencia entre ellos (Figura 2). Para una longitud de solape de 10 mm (Figura 2a), la carga máxima obtenida alcanza los 2,57 kN. Numéricamente, la diferencia es de un 3,5%, mientras que con respecto a los valores experimentales la variación no supera el 0,5%. En el caso de una longitud de solape de 80 mm (Figura 2b), la carga máxima tiene un valor de 18,50 kN, la cual difiere un 1,33% con el modelo numérico 2D y un 2,89% con los resultados experimentales.



b) L=80 mm.

3. RESULTADOS

Se ha realizado un estudio de la influencia de la energía de fractura $(G_n^{\ C}, G_s^{\ C} y G_t^{\ C})$ y resistencia del adhesivo $(t_n^{\ 0}, t_s^{\ 0} y t_t^{\ 0})$ sobre el valor de la carga máxima soportada por la unión Pm, el desplazamiento longitudinal δ (desplazamiento máximo de los adherentes en la dirección X de aplicación de la carga) y el giro α de la unión (giro en el plano XY calculado a partir del desplazamiento máximo en la dirección Y del adherente sobre el que se impone el desplazamiento respecto del extremo apoyado) al variar la longitud de solape y el espesor del adhesivo. El valor de la energía de fractura se ha variado entre un -75% y un +100% con respecto a sus valores de referencia, lo cual modifica la pendiente de la evolución del daño. También se ha modificado la resistencia del adhesivo entre un -75% y un +100%, parámetro que afecta en mayor medida el comportamiento del adhesivo, influyendo sobre el inicio y evolución del daño. Los resultados se han presentado de manera variacional relacionando los calculados (Pm, δ y α) con respecto los obtenidos para la misma longitud de solape o espesor de adhesivo con las propiedades iniciales (Pm_0 , δ_0 y α_0).

3.1. Variación de la carga máxima soportada con la longitud de solape

La influencia de la energía de fractura y la resistencia del adhesivo sobre la carga, tomando como referencia un solape de 40 mm ($L/L_0=1$), se muestra en la Figura 3. La disminución de $G_n^{\ C}$, $G_s^{\ C}$ y $G_t^{\ C}$ (Figura 3a) supone la reducción de la carga máxima, que se acentúa con el aumento de la longitud de solape debido las elevadas tensiones de pelado que aparecen en los bordes de la unión y que provocan un rápido desarrollo del fallo y el aumento del valor de los esfuerzos de cortadura. Aumentar la energía de fractura por encima del valor inicial, no produce grandes cambios en el comportamiento de las uniones, observándose una tendencia creciente con variaciones inferiores al 10% al aumentar el solape hasta un 1,75.

Incrementos de la resistencia del adhesivo (Figura 3b) implican aumentos de la carga máxima, al aparecer una mayor concentración de tensiones de pelado en los extremos. Esto se debe a la influencia de la disminución de δ^f en la ley del cohesivo, observándose una tendencia decreciente cuanto mayor es la longitud de solape. Para valores inferiores del de referencia la tendencia se mantiene constante con la variación de la longitud de solape siendo el valor de la variación de la carga muy similar al de la variación de la tensión, pero disminuyendo al reducir la resistencia del adhesivo.





Fig. 3. Influencia sobre Pm/Pm_{θ} con respecto a la longitud de solape al variar a) la energía de fractura G^{C} y b) la resistencia del adhesivo t^{θ} .

3.2. Variación del desplazamiento longitudinal con la longitud de solape

En la Figura 4 se presentan la influencia de la energía de fractura y resistencia del adhesivo sobre el desplazamiento longitudinal δ .



Fig. 4. Influencia sobre δ / δ_{θ} con respecto a la longitud de solape al variar a) la energía de fractura G^{C} y b) la resistencia del adhesivo t^{θ} .

Como ocurría anteriormente, al disminuir el valor de G_n^C , G_s^C y G_t^C la carga máxima tiende a disminuir hasta un 32,7% para el mayor de los solapes. Al aumentar la energía de fractura las variaciones son inferiores al 10% (Figura 4a). Si se modifica la resistencia del adhesivo, la tendencia se vuelve a mantener con respecto a los resultados anteriores. Al aumentar t_n^0 , t_s^0 y t_t^0 se producen variaciones cercanas al 80% para una longitud de solape del 0,25 (Figura 4b). Nuevamente, los valores de las disminuciones de la energía de fractura y de la carga máxima son muy similares como ocurría en el caso anterior.

3.3. Variación del ángulo de giro α con la longitud de solape

En la Figura 5 se muestran los resultados obtenidos para el ángulo de giro α de la unión. Al modificar la energía de fractura se han obtenido resultados que se superponen para las diferentes longitudes de solape (Figura 5a), siendo las variaciones en el giro inferiores al 1% en cualquiera de los casos estudiados.



variar la energía de fractura G^{C} y b) α/α_{θ} al variar la resistencia del adhesivo t^{θ} .

En la Figura 5b se aprecian mayores variaciones cuanto mayor es la longitud de solape. Así, al aumentar la resistencia del adhesivo la variación de la carga máxima aumenta hasta valores cercanos al 15%. Al reducir t_n^0 , t_s^0 y t_t^0 se observan disminuciones progresivas de la carga máxima hasta alcanzar un solape del 0,75, a partir del cual sufre un ligero aumento y se estabiliza.

3.4. Variación de la carga máxima con el espesor del adhesivo

La influencia de la energía de fractura y la resistencia del adhesivo sobre la carga, se muestra en la Figura 6, tomando como referencia un espesor de 0,2 mm $(e/e_0=1)$.



Fig. 6. Influencia sobre Pm/Pm_{θ} con respecto al espesor del adhesivo al variar a) la energía de fractura G^{C} y b) la resistencia del adhesivo t^{θ} .

Estos resultados muestran mayores variaciones al disminuir el valor de la energía de fractura, siendo las reducciones de la carga máxima soportada muy suaves, variando entre el 30% y 35% para una disminución de la energía de fractura de un 75% (Figura 6a). Si se incrementan los valores de G_n^C , G_s^C y G_t^C se observan aumentos progresivos de la carga máxima cercanos al 13% para el mayor de los espesores. Al variar la resistencia del adhesivo (Figura 6b), se observan reducciones en el valor de la carga similares a la disminución de la resistencia del adhesivo, manteniéndose constante para

1,75



los diferentes espesores estudiados. Al aumentar este parámetro la carga máxima aumenta, produciéndose una ligera disminución con la variación del espesor.

4. CONCLUSIONES

De los resultados obtenidos, se concluye que el parámetro que afecta en mayor medida a la carga máxima soportada por la unión es la resistencia del adhesivo, siendo las variaciones en las direcciones tangenciales las que rigen su comportamiento. Disminuciones en la resistencia dan lugar a reducciones en el valor de la carga máxima y en el desplazamiento del orden de la variación realizada, mientras que el ángulo de giro disminuye en menor medida. El aumento, sin embargo, provoca variaciones significativas sobre la carga máxima y el desplazamiento para las menores longitudes de solape; obteniéndose valores constantes para las mayores longitudes. El giro se hace mayor al incrementar las longitudes de solape.

Las variaciones de la energía de fractura se ven afectadas debido a las concentraciones de tensiones de pelado en los bordes del solape. Al aumentar este parámetro no se producen aumentos significativos sobre la carga máxima y el desplazamiento, ya que no superan el 10% para el mayor de los solapes y el 12% para el mayor espesor estudiado. Para valores de G^C inferiores a los de referencia se observan disminuciones progresivas hasta alcanzar valores cercanos al 37% para la mayor de la longitud de solape.

AGRADECIMIENTOS

Se agradece la financiación recibida para el desarrollo de este trabajo del Ministerio de Economía y Finanzas de España en el marco del proyecto DPI2013-42240-R.

BIBLIOGRAFÍA

- 1. CAMPILHO, R.D.S.G., MOURA, M.F.S.F., RAMANTANI, D.A., MORAIS, J.J.L. Y DOMINGUES, J.J.M.S. (2009). Tensile behaviour of three-dimensional carbon-epoxy adhesively bonded single- and double-strap repairs. *International Journal of Adhesion & Adhesives*, 29, pp. 678-686.
- 2. BENYAHIA, F., ALBEDAH, A. Y BACHIR BOUIADJRA, B. (2014). Analysis of the adhesive damage for different patch shapes in bonded composite repair of aircraft structures. *Materials and Design*, 54, pp. 18-24.
- 3. MOURA, M.F.S.F. (2015). Application of cohesive zone modeling to composite bonded repairs. *The Journal of Adhesion*, *91*, *pp*. 71-94.
- CAMPILHO, R.D.S.G., BANEA, M.D., NETO, J.A.B.P. Y DA SILVA, L.F.M. (2013). Modelling adhesive joints with cohesive zone models: effects of the cohesive law shape of the adhesive layer. *International Journal of Adhesion & Adhesives*, 44, pp. 48-56.
- 5. RIDHA, M., TAN, V.B.C. Y TAY, T.E. (2011). Traction separation laws for progressive failure of bonded scarf repair of composite panel. *Composite Structures*, 93, pp. 1239-1245.



Determinación de la resistencia a tracción y a cortadura de uniones bimateriales en materiales compuestos

A. Barroso, V. Mantič, F. París Grupo de Elasticidad y Resistencia de Materiales, Escuela Técnica Superior de Ingeniería, Universidad de Sevilla

RESUMEN

En las uniones adhesivas con materiales compuestos, la predicción del inicio del fallo en las uniones, se puede abordar de diversas maneras. La Mecánica de la Fractura Finita es un enfoque que necesita, entre otros, los valores de resistencia a tracción y cortadura de la unión bimaterial que se estudia. Es necesario, pues, determinar dichos valores en la unión bimaterial entre el material compuesto y el adhesivo.

La dificultad de la determinación experimental de estos admisibles reside en que las probetas que se usan en materiales homogéneos para la determinación de la resistencia a tracción y cortadura, presentan, en las uniones bimateriales singularidades de tensión. Dichas singularidades están provocadas por el cambio brusco de propiedades entre ambos materiales. La presencia de las tensiones singulares impide generar un estado de tensiones uniforme, que en el instante del fallo se pueda asociar a una tensión nominal de fallo (la resistencia a tracción y/o cortadura).

En el presente trabajo se proponen geometrías de probetas bimateriales para anular las singularidades de tensión en los bordes de las probetas provocadas por el cambio brusco de propiedades mecánicas. Dichas propuestas de geometrías de probeta se hace tanto para el ensayo de tracción (determinación de la resistencia a tensión normal a la superficie de la unión) como para el ensayo de cortadura (determinación de la resistencia a cortadura en el plano de la unión). En particular, para el ensayo de cortadura se propone una modificación de la geometría típica que se emplea en el ensayo Iosipescu, con el que se consigue una distribución de tensiones tangenciales a lo largo de la cara de pegado, libre de singularidades de tensión y suficientemente uniforme como para poder considerar el resultado del ensayo representativo de la resistencia a cortadura de la unión.

Se han preparado probetas con las modificaciones propuestas y se han ensayado, obteniendo en algunos casos (ensayos de tracción) cargas muy superiores a las obtenidas con la probeta sin modificar, lo que garantiza la correcta eliminación de las tensiones singulares. En el caso del ensayo de cortadura (Iosipescu) el efecto es menos notable o casi imperceptible.

PALABRAS CLAVE: Uniones adhesivas, tensiones singulares, ensayo Iosipescu.



1. INTRODUCCIÓN

La predicción del fallo en uniones adhesivas empleando el enfoque de la Mecánica de la Fractura Finita (MFF) requiere el conocimiento, entre otros, de los valores de resistencia asociados al fallo esperable. En el caso de las uniones adhesivas con materiales compuestos, los fallos esperables son conocidos. Dichos fallos comienzan en la esquina bimaterial en el extremo de la zona de solape [1] y puede discurrir, bien por el adhesivo, bien por alguna de las intercaras entre el adhesivo y el laminado de material compuesto (ver Figura 1).



Fig. 1. Inicio del fallo y posibles trayectorias de propagación en uniones adhesivas.

La trayectoria que discurre por el adhesivo (trayectoria "a" de la Figura 1), sólo requiere el conocimiento de los valores de resistencia, entre otros, del propio adhesivo, siendo esta determinación sencilla, basada en ensayos estándar. Sin embargo, para las trayectorias que discurren por las intercaras (trayectorias "b" y "c" de la Figura 1) la determinación de los valores de resistencia, a tracción y/o cortadura (para los mecanismos de fallo por pelado y/o tensiones tangenciales) no es una tarea sencilla. Las probetas estándar de tracción y cortadura (tipo Iosipescu) para un material homogéneo funcionan bien, pero para una combinación bimaterial, aparecen estados singulares de tensión en la intersección de la intercara con el borde libre de la probeta, originados por el cambio brusco de propiedades mecánicas. Dichas tensiones singulares provocan un fallo prematuro de la probeta y el resultado del ensayo no sería representativo de la resistencia real del bimaterial.

En este estudio se proponen geometrías modificadas de los ensayo de tracción y cortadura (Iosipescu) que eliminan localmente la configuración bimaterial original que da lugar a estados singulares de tensión. Dichas modificaciones en la geometría de las probetas se detallan en la Sección 2, la configuración libre de tensiones singulares se determina de forma semianalítica y se comprueba mediante modelos numéricos (Modelos de Elementos Finitos). En la Sección 3 se detallan la fabricación de las probetas y los ensayos, y se analizan los resultados.

2. DEFINICIÓN DE LAS GEOMETRÍAS DE TRACCIÓN Y CORTADURA

Como ejemplo del procedimiento seguido en este estudio, tomemos la intercara asociada a la trayectoria de fallo "b" de la Figura 1. Esta configuración bimaterial está formada por adhesivo (isótropo) y material compuesto (ortótropo) con la dirección de la fibra perpendicular a la intercara.



Cuando se prepara una probeta estándar, bien de tracción, bien de cortadura (Iosipescu), el borde libre en la intercara presenta una configuración de esquina bimaterial formada por dos sectores sólidos a 90° con una intercara común. Las propiedades mecánicas para ambos materiales son: AS4/8552 carbono-epoxy, $E_{11}=141$ GPa, $E_{22}=E_{33}=9.58$ GPa, $G_{12}=G_{13}=5$ GPa, $G_{23}=3.5$ GPa, $v_{12}=v_{13}=0.3$, $v_{23}=0.32$ y para el adhesivo epoxy E=3 GPa and v=0.3. El estado tensional asintótico en el entorno de dicha esquina presenta, con independencia de las cargas actuantes, un término singular (ver ecuación 1) $\lambda=0.219697$ que hace las tensiones no acotadas (para $r\rightarrow0^+$). Aplicando la herramienta desarrollada por los mismos autores [2] que permite determinar los órdenes de singularidad de tensiones para distintas configuraciones de dicha esquina (asumiendo un estado de Deformación Plana Generalizada), en la que se varía el ángulo sólido en el lado del adhesivo.

$$\sigma_{ii}(r,\theta) \approx K \cdot r^{-\lambda} f_{ii}(\theta) + \dots \tag{1}$$

epo	ху	Ángulo α (grados)	Órden de singularidad
		90	0.219697
$\wedge \alpha$		85	0.187692
*		80	0.152230
 ✓ 90° 		75	0.112593
		70	0.067840
CEDD 00		65	0.016722
CFRP 0°		60	-0.042452

Fig. 2. Geometría de la esquina bimaterial y órdenes de singularidad asociados.

Se observa en la Figura 2, que para un ángulo alrededor de 65º la singularidad de tensiones desaparece. Dicha configuración local se introducirá en la geometría de la probeta para los ensayos de tracción (Sección 2.1) y para el ensayo de cortadura (Sección 2.2). Esta idea para la determinación de los valores de resistencia en uniones bimateriales se propone por primera vez en [3] para ensayos de tracción y se extiende en el presente estudio a configuraciones del ensayo de cortadura.

2.1 Probetas para la determinación de la resistencia a tracción

Las probetas de tracción fabricadas se muestran en la Figura 3. Se han preparado probetas sin la modificación local de la intercara y con dicha modificación, introducida mediante un leve mecanizado circular, que forma un ángulo sólido en el lado del adhesivo de 65° (ver Figura 3). El mecanizado se realiza con una fresa de radio 3 mm entrando una profundidad de 0.28 mm, lo que deja la configuración de 65° deseada.





Fig. 3. Probetas de tracción (con y sin entalla) para la unión bimaterial.

2.2 Probetas para la determinación de la resistencia a cortadura

Para la determinación de la resistencia a cortadura, la estrategia es la misma, salvo que ahora se realiza una modificación de la geometría que típicamente se emplea para dicho ensayo, la probeta Iosipescu.

La dificultad de la modificación de la geometría original de este ensayo radica en que la propia entalla en forma de "V" redondeada que ya tiene la probeta Iosipescu, dificulta el mecanizado adicional de la otra mini-entalla que elimina la configuración que origina el estado de tensiones singulares. En la Figura 4 se muestran las probetas fabricadas y mecanizadas con el detalle de la entalla.



Fig. 4. Probetas de cortadura "Iosipescu" (con y sin entalla) para la unión bimaterial.

3. RESULTADOS NUMÉRICOS Y EXPERIMENTALES

Para verificar la eliminación de las tensiones singulares en el borde libre de la intercara, se han modelado las geometrías de las probetas, con y sin la entalla de 65° (Figura 5) y se han representado las tensiones a lo largo de la intercara. Como ejemplo de lo anterior, se muestran en la Figura 6 las tensiones tangenciales a lo largo de la intercara para ambos casos (con y sin entalla) observándose con claridad como en el caso sin entalla, las tensiones se disparan en el borde libre de la probeta mientras que dichas tensiones buscan el cero en el caso con entalla. En los modelos de elementos finitos (Figura 5) se



ha refinado la malla en la intercara y especialmente en el borde libre de la misma con un tamaño de elemento de 10^{-3} mm justo en la esquina. Para modelar las acciones sobre la probeta se han seguido las directrices del trabajo de *Whitney* [4].



Fig. 5. Modelos de Elementos Finitos para las probetas de cortadura.



Fig. 6. Distribución de tensiones tangenciales en la intercara en el ensayo de cortadura (Iosipescu) para configuraciones con y sin entalla.

En la Figura 7 se muestran los resultados de las probetas de tracción a) y cortadura b). En cada tipo de ensayo se han empleado 8 probetas, 4 sin entalla y 4 con entalla. En la Tabla 1 se resumen los resultados de la carga de fallo a tracción y a cortadura de ambos grupos de ensayos.

Los resultados para el caso de tracción son muy llamativos, aumentando la carga media de fallo en un 52%. Las 4 probetas sin entalla rompen por la intercara, y las 4 probetas con entalla rompen por el adhesivo (en la zona de sección reducida). El fallo prematuro por presencia de las tensiones singulares se muestra muy evidente.

Para el caso de cortadura, sin embargo, los resultados no muestran ninguna influencia significativa con la eliminación de la configuración de esquina con tensiones singulares. La carga media de fallo de las 4 probetas sin entalla es de 1091 N y la carga de fallo media de las probetas con entalla (eliminando los resultados de las probetas 2 y 4 que en la Figura 7, derecha, muestran un fallo prematuro) es de 1054 N.





Fig. 7. Curva de los ensayos de tracción y cortadura (Iosipescu).

Tublu II Ourgub de lund (11) de los ensuyos de crucelon y cortuduru	Tabla 1.	Cargas de	fallo (N)	de los ensa	yos de tracción	y cortadura.
---	----------	-----------	-----------	-------------	-----------------	--------------

	Sin entalla					Con entalla				
	1	2	3	4	Media	1	2	3	4	Media
Tracción	651	877	910	961	850	1659	1597	1614	1575	1289
Cortadura	1056	1143	1089	1074	1091	1068	}846	1039	>780<	1054*

La media se ha obtenido eliminando los resultados de las probetas con entalla 2 y 4.

CONCLUSIONES

En el presente trabajo se ha caracterizado la resistencia a tracción y a cortadura de intercaras bimateriales con materiales compuestos. Se ha identificado la geometría local que inhibe la aparición de estados singulares de tensión y pueden causar un fallo prematuro de la unión. Se han realizado modelos numéricos que verifican la desaparición de los valores no acotados de tensión en los puntos críticos. Se han fabricado las probetas de acuerdo a las configuraciones geométricas obtenidas en dichos análisis numéricos y semianalíticos y se han ensayado las probetas. Para el caso de las probetas de tracción se ha encontrado un aumento significativo (52%) de la carga de fallo mientras que en el ensayo de cortadura no se ha apreciado variación alguna de la carga de fallo. Los resultados obtenidos se pueden emplear en los modelos de predicción de fallo de la Mecánica de la Fractura Finita para este tipo de uniones.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a Pedro Emilio Romero, alumno preparando su Proyecto Fin de Carrera, la fabricación de las probetas y a Bernd Lauke y Dietmar Krause del *Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden* (Alemania) por su ayuda en el mecanizado de precisión de las probetas de cortadura y la financiación por parte del Ministerio de Economía y Competitividad y fondos FEDER (Proyecto MAT2012-37387).

REFERENCIAS

- 1. BARROSO, A., MANTIČ, v. and PARÍS, F. (2009). Representativity of the singular stress state in the failure of adhesively bonded joints between metals and composites. *Composites Science and Technology 69, pp. 1746-1755.*
- 2. BARROSO, A., MANTIČ, v. and PARÍS, F. (2003). Singularity analysis of anisotropic multimaterial corners. *International Journal of Fracture 119, pp. 1-23*.
- 3. LAUKE, B. and BARROSO, A. (2011). Notched-butt test for the determination of adhesion strength at bimaterial interfaces. *Composite Interfaces 18, pp.661-669*.
- 4. WHITNEY, J.M. (1998). Effect of load distribution and placement in the Iosipescu shear test. *Journal of Reinforced Plastics and Composites 17, pp. 26-38*.



Caracterización del efecto de los grosores de adherente y adhesivo en la fractura de uniones adhesivas

<u>C. Sarrado</u>, A. Turon, J. Costa, J. Renart AMADE, Universitat de Girona, España. <u>carlos.sarrado@udg.edu</u>

RESUMEN

Este trabajo presenta una caracterización de la fractura de uniones adhesivas con film de epoxy FM-300 para diferentes espesores de adherente y adhesivo y diferentes modos de carga. Para ello, se miden la tenacidad a la fractura y la ley cohesiva del adhesivo. Los datos experimentales se han reducido mediante métodos basados en la mecánica de la fractura lineal y elástica y mediante métodos basados en la integral *J*.

PALABRAS CLAVE: Unión adhesiva, tenacidad a la fractura, ley cohesiva, integral J.

1. INTRODUCCIÓN

La fractura de uniones adhesivas habitualmente implica zonas de proceso de fractura (o *Fracture Process Zones*, FPZs) de dimensiones importantes en comparación con las dimensiones de la probeta. Los métodos de reducción de datos disponibles en los estándares están basados en la mecánica de la fractura elástica y lineal (o *Linear Elastic Fracture Mechanics*, LEFM), cuyo uso se encuentra limitado a FPZs suficientemente pequeñas. Por lo tanto, la aplicación de métodos basados en la LEFM para la caracterización de uniones adhesivas es, cuanto menos, cuestionable. A diferencia de la LEFM, mediante la integral J puede obtenerse la energía de fractura sin necesidad de asumir FPZs pequeñas. Pueden encontrarse en la literatura expresiones analíticas de J para diferentes tipos de ensayos.

En el marco del análisis por elementos finitos, los modelos de zona cohesiva son una excelente opción para la simulación de la fractura en uniones adhesivas. Se basan en una ley tracción-separación, la cual se considera una propiedad del material dependiente del modo de carga. Los modelos de zona cohesiva permiten simular con gran detalle el desarrollo de la FPZ y por ende el comportamiento global de la estructura. En ciertos casos en los que la FPZ es pequeña, como ocurre en procesos de deslaminación en materiales compuestos, se obtienen resultados precisos asumiendo una forma cualquiera de la ley cohesiva, siempre y cuando el área bajo la curva tracción-separación se corresponda con la tenacidad a la fractura del material [1]. Sin embargo, en situaciones generales donde la FPZ puede ser de un tamaño relevante, el conocimiento de la forma de la ley cohesiva puede tener un papel fundamental en la respuesta de la unión adhesiva y ésta debe ser caracterizada experimentalmente.



En este trabajo se presenta la caracterización experimental del adhesivo de epoxy FM-300 en uniones adhesivas entre adherentes de carbono/epoxy T800S/M21. La reducción de los datos experimentales se ha llevado a cabo mediante dos métodos diferentes para su comparación: uno basado en la LEFM y otro basado en la integral *J*. Se han ensayado tres espesores de adherentes y dos espesores de adhesivo distintos con el objetivo de caracterizar el efecto de ambos en la tenacidad a la fractura de las uniones. A su vez, se han medido experimentalmente las leyes cohesivas de las uniones, también para los distintos espesores de adhesivo y adherente ensayados. Todas las mediciones se han llevado acabo para los modos puros I y II y para modos mixtos del 50% y 75%.

2. CONFIGURACIÓN EXPERIMENTAL

Se han ensayado un total de 32 probetas de prepreg de carbono/epoxy T800S/M21 unidas mediante el adhesivo en film de epoxy FM-300. Las probetas medían 25 mm de ancho y 250 mm de largo, y contaban con inserto de Teflon de 60 mm a modo de pregrieta. Se han ensayado distintos espesores de adherente y adhesivo, descritos en la Tabla 1 junto al laminado de cada probeta.

Tabla 1. Configuración de las probetas ensayadas					
Código	Espesor nominal	Laminado	Espesor nominal		
probetas	de la probeta (mm)		del adhesivo (mm)		
A1T1	3	$[0]_{8}/d/[0]_{8}$	0.21		
A2T1	4.5	$[0]_{12}/d/[0]_{12}$	0.21		
A2T2	4.5	$[0]_{12}/d/[0]_{12}$	0.37		
A3T1	6	$[0]_{16}/d/[0]_{16}$	0.21		

Se han ensayado un total de cuatro modos de carga: el modo I mediante ensayos *Double Cantilever Beam* (DCB), el modo II mediante ensayos *End Notched Flexure* (ENF) y los modos mixtos del 50% y 75% mediante ensayos *Mixed Mode Bending* (MMB). Se han llevado a cabo dos ensayos para cada uno de los modos anteriores y para cada configuración descrita en la Tabla 1.

Los datos experimentales se han reducido mediante los métodos basados en la LEFM descritos en las normas de cada uno de los ensayos [2-4] y mediante las ecuaciones analíticas de *J* para cada tipo de ensayo, las cuales se resumen en la Tabla 2.

Tabla	2. Expresiones analíticas de <i>J</i> para los diferentes ensayos	realizados
Ensayo	Expresión de J	Referencia
DCB	$J = 2\frac{P}{h}\theta$	[5]
ENF	$J = \frac{P}{2b} \left(\theta_A - 2\theta_D + \theta_B \right)$	[6]
MMB	$J = \frac{P}{h} \left[\left(\frac{1}{2} - \frac{c}{2I} \right) \theta_A + \left(\frac{1}{2} + \frac{c}{2I} \right) \theta_B + \frac{c}{I} \theta_C + \left(1 + \frac{c}{I} \right) \theta_D \right]$	[7]



1289

En la Tabla 2, P es la carga aplicada, b el ancho de la probeta y θ el ángulo girado en los soportes y puntos de aplicación de carga, que varían de un ensayo a otro. En el MMB, L es la longitud entre soportes y c la longitud del brazo de palanca usado para introducir la carga.

La ley cohesiva del material se ha calculado según [8] como

$$\sigma = \frac{\partial J}{\partial \Delta} \tag{1}$$

donde σ es la tracción cohesiva y Δ es la separación total en la punta de la grieta. *J* se ha medido de acuerdo con las expresiones de la Tabla 2 y la separación en la punta de la grieta mediante un sistema de correlación digital de imágenes.

3. RESULTADOS

En la Fig. 1 se muestra la diferencia entre $J ext{ y } G$ para los ensayos ENF llevados a cabo. J denota la energía de fractura obtenida mediante la expresión de J en la Tabla 2, mientras que G se refiere a la energía de fractura obtenida mediante el método de reducción de datos basado en la LEFM, descrito en la norma del ensayo.



Fig. 1. Comparación entre los resultados de LEFM y *J* para los ensayos ENF de distintos espesores de (a) adhesivo y (b) adherente.

Puede observarse que la LEFM sobreestima el valor de G y que la diferencia entre J y G se incrementa a medida que avanza la grieta, hasta estabilizarse en cierto valor. Este fenómeno puede explicarse por la longitud de la zona de proceso, siendo ésta nula al inicio del ensayo – cuando G y J son similares – e incrementándose progresivamente hasta desarrollarse completamente, momento en que la diferencia entre G y J se estabiliza.

Dadas estas limitaciones de la LEFM en la reducción de datos de procesos de fractura con FPZs de dimensiones significativas, se han tomado los resultados de J para el estudio del efecto del espesor de adherente y adhesivo. En la Fig. 2 se presentan los





resultados de J en función del espesor de adhesivo para todos los ensayos realizados, mientras que en la Fig. 3 se muestran en función del espesor de adherente.

Fig. 2. Influencia del espesor de adhesivo en la tenacidad de la unión.



Fig. 3. Influencia del espesor de adherente en la tenacidad de la unión.



La tenacidad a la fractura de las probetas con mayor espesor de adhesivo es claramente superior bajo cargas de modo puro, mientras que las diferencias son mucho menores bajo modo mixto. Por otra parte, las probetas con menor espesor de adherente presentan una tenacidad a la fractura mayor en la mayoría de los ensayos realizados, tal como se aprecia en la Fig. 3. En un trabajo reciente de los autores [9], el cual se basa en los ensayos aquí presentados y en una revisión de la fenomenología descrita en la bibliografía, se llegó a la conclusión de que la tenacidad es mayor para mayores espesores de adhesivo porque éstos pueden desarrollar mayores regiones de adherentes resultan en rotaciones mayores en la región de la punta de la grieta, lo que propicia la plastificación del adhesivo a cortante e incrementa, por lo tanto, las deformaciones plásticas y con ellas la tenacidad de la unión adhesiva.

El efecto que los espesores de adherente y adhesivo tienen en la tenacidad de la unión debe verse reflejado en las leyes cohesivas medidas experimentalmente que se muestran en la Fig. 4. En efecto, pueden apreciarse diferencias para los distintos espesores de adherente y adhesivo pero, a su vez, estas diferencias pueden considerarse menores si se comparan con el efecto que tiene el porcentaje de modo mixto sobre la forma de la ley cohesiva. Como puede verse en la Fig. 4, la plasticidad del adhesivo aumenta a medida que aumenta el modo mixto, y del mismo modo lo hacen la fricción (la tracción restante una vez se ha dañado la interfaz) y la tenacidad (el área bajo las curvas).



Fig. 4. Leyes cohesivas medidas para los diferentes tipos de ensayos realizados y configuraciones de probeta utilizadas.



4. CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos mediante la mecánica de la fractura lineal y elástica muestran una sobreestimación de la energía de fractura, estando el valor de dicha sobreestimación íntimamente relacionado con longitud de la zona en proceso de fractura.

Tanto el espesor del adherente como del adhesivo tienen un impacto significante en la tenacidad a la fractura de la unión adhesiva. Este impacto se refleja también en las leyes cohesivas medidas experimentalmente, aunque es menos relevante si se compara con la influencia del modo mixto sobre la forma de la ley cohesiva.

AGRADECIMIENTOS

El primer autor desea agradecer la ayuda AP2010-0977 del programa FPU del Ministerio de Educación, Cultura y Deporte. Los autores también desean agradecer la financiación del Ministerio de Economía y Competitividad a través de los contratos DPI2012-34465 and MAT2012-37552-C03-03.

REFERENCIAS

- 1. TURON, A., CAMANHO, P.P., COSTA, J. y RENART, J. (2010). Accurate simulation of delamination growth under mixed-mode loading using cohesive elements: Definition of interlaminar strengths and elastic stiffness. *Comp Struct*, 92(8), pp.1857–64.
- 2. ISO 25217:2009, Adhesives Determination of the mode 1 adhesive fracture energy of structural adhesive joints using double cantilever beam and tapered double cantilever beam specimens, *International Organization for Standardization*; 2009.
- 3. ASTM D7905/D7905M-14, Standard Test Method for Determination of the Mode II Interlaminar Fracture Toughness of Unidirectional Fiber-Reinforced Polymer Matrix Composites, *American Society for Testing and Materials*; 2014.
- 4. ASTM D6671/D6671M-06, Standard Test Method for Mixed Mode I-Mode II Interlaminar Fracture Toughness of Unidirectional Fiber Reinforced Polymer Matrix Composites, *American Society for Testing and Materials*; 2006.
- 5. PARIS, A.J. y PARIS, P.C. (1988). Instantaneous Evaluation of J and O-star. International Journal of Fracture, 38(1), pp. 19–21.
- 6. STIGH, U., ALFREDSSON, K.S. y BIEL, A (2009). Measurement of cohesive laws and related problems *en Proceedings of the ASME International Mechanical Engineering Congress and Exposition 2009*, 11, pp. 293-8.
- 7. SARRADO, C, TURON, A., RENART, J y COSTA, J. (2015). An experimental data reduction method for the Mixed Mode Bending test based on the J-integral approach. *Composite Science and Technology*, en revisión.
- 8. SORENSEN, B.F. y KIRKEGAARD, P. (2006). Determination of mixed mode cohesive laws. *Engineering Fracture Mechanics*, 73(17), pp. 2642–61.
- 9. SARRADO, C, TURON, A., COSTA, J. y RENART, J (2015). On the validity of linear elastic fracture mechanics methods to measure the fracture toughness of adhesive joints. *International Journal of Solids and Structures*, en revisión.



Effect of the aging of the repair materials and the humidity in the substrate on the fracture toughness of cobonded adhesive joints

J. Renart¹, A. Rodríguez-Bellido², J. Costa¹, D. Piedrafita¹

1. Análisis y Materiales Avanzados para el Diseño Estructural (AMADE), Universitat de Girona, España.

2. Composite Technology, Materials and Processes, AIRBUS Operations S.L., Getafe, España.

jordi.renart@udg.edu

ABSTRACT

This work analyses the effects of the pre-bond moisture in the parent substrate, and the influence of the aging of the materials on the fracture toughness of co-bonded adhesive joints between composite components for repairs. For this purpose, an experimental testing campaign has been carried out at a coupon level, in which a series of mode I peel tests with co-bonded adhesive joints have been performed. The specimens have been manufactured with parent materials under different pre-bond moisture conditions, and with repair materials with a short time of storage at -18°C and at their storage life limit, as well as, at different exposure times under aggressive environmental conditions.

A reduction between 10 % and 30% of the fracture toughness values due to the exposure to 30° C/75%RH was found, but still, the values were consistently high. The same failure mode was found (in the presence of 0.4% of pre-bond moisture) all through the range of exposures times, regardless of the previous storage time at -18°C. Significant differences in the behavior of the joint were found as a function of the pre-bond moisture.

KEYWORDS: co-bonded joints, repairs, pre-bond moisture, aging, DCB

1. INTRODUCCIÓN

The application of bonded repairs in composite components is well established and widespread in the aeronautical industry. Bonded joint repairs are especially used for minor accidental damage during the operation life of the aircraft and also to rework small defects incurred during the manufacturing processes [1].

The materials that are normally used in repairs are different from those involved in the manufacturing process, mainly because the curing of the bonded joint is performed at lower values of temperature and pressure. In addition to this, in-service repairs are done under environmental conditions more aggressive in terms of humidity and temperature than the ones of the clean areas for the manufacture of the original components.



Therefore, aspects such as the compatibility between the materials of the bonded joint [2], the pre-bond moisture in the substrate [3], the aging of the un-cured repair materials due to the time in storage and their repeated environmental exposures, may have a significant impact on the fracture toughness of the adhesive joint.

There are many studies focused on the effects of the humidity and the temperature on the properties of the adhesive joint, for example [4, 5]. However, according to the authors' knowledge, there is a lack of information about the combined effects of the factors mentioned above: pre-bond moisture in the substrate with aging and repeated exposures of the fresh repair materials to aggressive environmental conditions.

Therefore, in this work the effects of the pre-bond moisture in the parent substrate and the influence of the aging of the repair materials on the fracture toughness of the joint have been analysed. For this purpose, an experimental testing campaign has been carried out at a coupon level, in which a series of mode I peel tests with co-bonded adhesive joints have been performed. The value of G_{IC} has been used as a comparison parameter.

2. METHODOLOGY

2.1 Materials and specimen preparation

In order to characterize the influence of moisture and ageing of the materials an experimental testing campaign was carried out. The specimens analysed were cobonded composite adhesive joints for DCB tests. 200 mm long, 25 mm wide and 3 mm thick specimens were used. The specimen stacking sequence was $[0_{12}/adh/0_{12}]$, being "adh" the adhesive layer.

As parent material a unidirectional a carbon fiber prepreg with epoxy resin was used. Before preparing the adhesive joint, the parent material was conditioned following one of the next procedures: i) drying at 120°C to equilibrium + conditioning at 80°C/85%RH up to 0.4% moisture content; ii) drying at 120°C to equilibrium.

The adhesive used was an epoxy film with a carrier embedded that gives a total adhesive thickness of 0.25 mm. The repair material was a unidirectional carbon fiber prepred with resin epoxy for out of autoclave curing.

Different adhesive joint configurations were analysed by varying the exposure times at 30°C/75%RH (the maximum temperature and relative humidity permitted in in-service repair shops) for the adhesive and the repair prepreg, from 0 to their maximum guaranteed work life (at 25°C) according to the suppliers technical data sheets. Moreover, for the adhesive, its maximum work life was exceeded in some of the sets in order to analyse its performance beyond the limit. Two storage times at -18°C were taken into account: a first one with the materials at a 20% of their storage lives, and a second one with the materials at their limit of storage lives.

With regards to the precured material, two different configurations were tested: materials with pre-bond moisture (with a 0.4% of humidity) and materials without prebond moisture (dried at 120°C to equilibrium). Table 1 summarizes all the specimen configurations tested.



	aun		epair prepres ar		1 . 61
	Pre-bond	Repair	r prepreg	Repair ad	hesive film
Set ID	moisture in the precured adherent	Storage time at -18°C	Exposure at 30°C/75% RH (days)	Storage time at -18°C	Exposure at 30°C/75% RH (days)
1.1			3		3
1.2	1 mg	20% of the	3	20% of the	MAX ⁽¹⁾
1.3	YES	storage time	MAX ⁽¹⁾	storage time	3
1.4		elapsed	MAX ⁽¹⁾	elapsed	MAX ⁽¹⁾
1.5			3		3
1.6		20% of the	3	20% of the	MAX ⁽¹⁾
1.7	NO	storage time	MAX ⁽¹⁾	storage time	3
1.8		empsed	MAX ⁽¹⁾	empsed	MAX ⁽¹⁾
2.0	YES	At the limit of its storage life	0	At the limit of its storage life	0
2.1					5
2.2					7
2.3	VEG	At the limit	MAX (1)	At the limit	MAX ⁽¹⁾
2.4	YES	of its storage	MAX	of its storage	MAX ⁽¹⁾ + 10
2.5				inte	MAX $^{(1)} + 20$
2.6					MAX ⁽¹⁾ +30
3.1		At the limit	10	At the limit	
3.2	YES	of its storage	20	of its storage	MAX ⁽¹⁾
3.3		life	30	life	

Table 1. Specimen configurations test	ed, the storage and exposure times for the				
adhesive and the repair prepreg are defined in days					

(1) MAX stands for maximum guaranteed work life at 25°C

2.2 Testing

In order to compare the effect of the different preparations, DCB peel tests were carried out. A universal testing machine, MTS Insight with a 500 N load cell at a crosshead rate of 5mm/min was used. The tests were performed at room temperature in a laboratory controlled environment $(23\pm2^{\circ}C, 50\pm5\% \text{ RH})$. After manufacturing and before starting the tests, the specimens were stored in the same ambient conditions.

The DCB tests were performed by continuously recording the force and displacement during the test. The crack length was measured before and after the test. In order to have a sharp crack tip, the specimens were precracked.

After the tests, the fractured surfaces of all specimens were examined and the failure mode(s) determined.



3. RESULTS AND DISCUSSION

Figure 1 shows the results of the 8 sets of specimens performed with materials at 20% of their storage life at -18°C. The results of specimens with (light grey) and without prebond moisture (dark grey) are compared. The values of fracture toughness are normalized with respect to the set with the highest G_{IC} value (set 2.0). The fine bars indicate the standard deviation (also normalized). The name of the batch is defined on the bottom of each bar. For each configuration, the exposure time at 30°C/75% is also indicated in the table below with the numerical values of the normalized G_{IC} .



Fig. 1. Energy fracture toughness of specimens with (light grey bars) and without (dark grey bars) pre-bond moisture in the pre-cured adherent. Specimens with repair materials at 20% of their storage life at -18°C.

It is observed that, regardless the exposure time, in all the cases the configuration without pre-bond moisture exhibit the lowest values of \bar{G}_{IC} . In addition, the coefficient of variation is higher, of a 30% instead of the 10% that have the joints with pre-bond moisture. This decrease in the \bar{G}_{IC} values and the dispersion of the results are explained by the failure modes that occur during the test. The specimens with pre-bond moisture fail by the delamination at the repair tape. On the contrary, when there is no pre-bond moisture the failure is mixed, combining the delamination at the repair tape with the failure mode gives very low values of G_{IC} . In addition, there is a large heterogeneity of the failure modes between specimens of the same set (i.e. there are specimens with an almost complete delamination failure in the repair tape and specimens with a small amount of this failure). This heterogeneity is the cause of the large coefficient of variation.

Figure 2 shows the results of all the sets of specimens with pre-bond moisture. Again the fracture toughness is normalized with respect to the set with the highest G_{IC} value (set 2.0). The information is organized in the same manner than in figure 1, specimen batch identification at the bottom, and information about the exposure times and the values of the energy release rates below the figure. In this case, the standard deviation



has not been included in the analysis. The results are grouped in function of the storage life: in the sets on the left the repair materials were at 20% of their storage life at -18°C, and in the sets on the right the repair materials were in the limit of their storage lives. For the latter case the results are ordered in function of the exposure time of the adhesive.



Fig. 2. Energy fracture toughness of specimens with pre-bond moisture in the precured adherent. Results separated by the storage time at -18°C and ordered in function of the exposure time of the adhesive.

First of all, and in order to compare the effects of the storage time at -18°C in the materials, \bar{G}_{IC} of sets 1.1, 1.3 and 1.4 have been compared to the ones of sets 2.0, 2.1 and 2.3. It is observed that for the same or similar exposure times at 30°C/75%RH of the un-cured repair materials there are not significant differences in \bar{G}_{IC} . From the three comparisons there is a small increase (between 1 to 10%) in the fracture toughness when the storage time at -18°C also increases.

With regards to the exposure times of the adhesive at 30°C/75%, \bar{G}_{IC} of sets 1.3, 1.4, 2.1, 2.2 and 2.3 (with low exposure times in the adhesive film) has been compared with \bar{G}_{IC} of sets 2.4, 2.5 and 2.6 (with high exposure times in the adhesive film). All these sets had the same exposure time in the repair prepreg: the maximum guaranteed time at 25°C. \bar{G}_{IC} tends to decrease abruptly when the days of exposure of increase.

Finally the influence of the exposure time of the co-bonded repair prepreg on the values of \bar{G}_{IC} has been analysed. In this case the results of batch 1.1 have been compared to those of batch 1.3 for low exposure times of the adhesive (3 days), and the results of batches 1.2, 3.1, 3.2, 3.3 and 2.3 have been compared with each other for the maximum guaranteed exposure time of the adhesive. There is a decrease of the fracture toughness with the increase of the exposure times of the co-bonded adherent at 30°C/75%RH. However, the decrease is smaller than the one produced by the adhesive aging, especially in the cases when the repair prepreg has been a few days at 30°C/75%RH. (i.e. batches 3.1, 3.2 and 3.3 where the repair prepreg was exposed at 30°C/75%RH. for times shorter than its maximum guaranteed time at 25°C).



3. CONCLUSIONS

An experimental testing campaign has been carried out with bonded joints for repairs with specimens under different preparation conditions: two levels of pre-bond moisture in the substrate, two different storage times at -18°C and various exposition times at $30^{\circ}C/75\%$ RH of the repair materials (adhesive and co-cured adherent). Based on the comparison of the values of G_{IC}, the study has reached to the following conclusions:

In all the adhesive joints with pre-bond moisture the same failure type has been occurred: delamination in the co-bonded adherent, this is an indication that the humidity in the pre-cured panel has been moved to the co-bonded adherent, weakening the intralaminar fracture toughness. The drying operation of the pre-cured adherent prior to bond unexpectedly decreased the fracture toughness of the joint and moreover produced also an unexpected failure (adhesive failure between the pre-cured material and the adhesive). To explain this behavior additional investigation is in progress.

The maximum guaranteed working lives at 25°C for both repair materials involved in the joint, adhesive film and prepreg, have been validated for the more aggressive repair environmental conditions ($30^{\circ}C/75^{\circ}$ /RH) and for the whole extension of the shelf lives at -18°C. There was a reduction between 10 % and 30% of the fracture toughness values due to the exposure to $30^{\circ}C/75^{\circ}$ /RH, but still the values were consistently high and the same failure mode was found (in the presence of 0.4% of pre-bond moisture) all through the range of exposures times, regardless of the previous storage time at -18°C.

ACKNOWLEDGEMENTS

This work has been developed under the public Project MAT MAT2012-37552-C03-03 financed by the Spanish Government with FEDER funds.

REFERENCES

- RENART, J.; COSTA, J.; SARRADO, C.; BUDHE, S.; TURON, A.; RODRÍGUEZ-BELLIDO, A. (2014) Mode I fatigue behaviour and fracture of adhesively-bonded fibre-reinforced polymer (FRP) composite joints for structural repairs, *en Fatigue and Fracture of Adhesively-bonded Composite Joints* (Ed. Vassilopoulos, A.P.) pp. 121-147, Woodhead publishing. ISBN: 9780857098061.
- 2. BANEA, M.D.; SILVA, L.F.M. (2008) Adhesively bonded joints in composite materials: an overview. *Journal of Material Design and Applications, 223, pp. 1-18.*
- 3. BUDHE, S.; RODRÍGUEZ-BELLIDO, A.; RENART, J.; MAYUGO, J.A.; COSTA, J. (2014) Influence of pre-bond moisture in the adherents on the fracture toughness of bonded joints for composite repairs. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 49, pp. 80-89.
- 4. WRIGHT, W.W. (1981) The effect of diffusion of water into epoxy resins and their carbon-fibre reinforced composites. *Composites*, 81, pp. 201-205.
- 5. KEVIN, C.D.; BEAUMONT, P.W.R. (1997). The interlaminar and intralaminar fracture toughness of carbon-fibre/polymer composites: the effect of temperature. *Journal of Composite Science and Technology*, *57*, *pp. 1433-1444*.



Desarrollo de parches de composite pre-fabricados para la reparación y refuerzo de estructuras navales

L. Mera¹, R. de la Mano¹, P. Yarza², E. Rodriguez¹

- 1. Departamento de Materiales Avanzados, Centro Tecnológico AIMEN, España.
- 2. Departamento de Cálculo y Simulación, Centro Tecnológico AIMEN, España.

lmera@aimen.es

RESUMEN

La integridad estructural de los buques es un aspecto de vital importancia a nivel internacional por los riesgos que entraña desde cualquier punto de vista, si ésta se ve comprometida. En este sentido cabe señalar que una de las principales causas de los siniestros en el mar es la incapacidad de las estructuras navales de resistir fenómenos de corrosión causados por el ambiente marino, en combinación con fenómenos de fatiga mecánica.

Para ello se ha estudiado una innovadora tecnología de reparación y refuerzo de estructuras navales, ampliamente empleada en el sector aeronáutico. Así, se ha evaluado la efectividad de la aplicación de parches de composite prefabricados sobre la estructura de acero dañada, mediante adhesivos estructurales.

En el presente trabajo se muestran los trabajos realizados con motivo de maximizar la efectividad de la solución buscando, para ello, optimizar la unión adhesiva. Así, se recoge la selección de la combinación de tratamientos superficiales (mecánicos y químicos), adhesivos y composite más idóneos en términos de la resistencia de dicha unión disimilar. La combinación óptima ha sido posteriormente escalada mediante análisis por elementos finitos (FEM), y evaluada sobre probetas en la que se ha practicado una grieta artificial.

PALABRAS CLAVE: Composites, Unión adhesiva, Reparación, Acero naval, Elementos Finitos.

1. INTRODUCCIÓN

Las prácticas de reparación naval apenas han evolucionado así, y en parte motivado por el conservadurismo del sector, las técnicas empleadas se limitan a varias prácticas elementales. De este modo, generalmente se realiza la soldadura o atornillado de dobles chapas, o bien la sustitución de la parte dañada, dependiendo del caso particular [1]. En cualquier caso, ambos métodos presentan en mayor o menor medida una serie de inconvenientes; generación de deformaciones derivadas de los procesos de soldadura, incremento de peso debido a la inserción de chapas de acero adicionales, introducción de tensiones localizadas, necesidad de operaciones de retrabajo, etc.



Como respuesta a dichas limitaciones ha surgido la tecnología de reparación con composites. Si bien dicha tecnología en sí misma no es novedosa, dado su madurez en el sector aeronáutico, ésta se encuentra en un estado incipiente de desarrollo en el sector marítimo donde se enfrenta a una problemática claramente diferenciada. De modo simplificado, esta técnica consiste en unir a la estructura un laminado de material compuesto (matriz polimérica reforzada con fibras) de modo que las tensiones localizadas en el acero se transmitan al composite a través de la unión adhesiva, resultando en una estructura reforzada.

La unión composite-acero puede efectuarse bien mediante el laminado in situ del composite, donde la propia matriz actuaría como adhesivo, o bien a través de su ensamblado mediante adhesivos, que conllevaría la necesidad de fabricar el composite previamente. El objetivo del Proyecto PARCHE, en el marco del cual se ha desarrollado el presente trabajo, es demostrar la efectividad de esta segunda vía de actuación. En este sentido cabe señalar que, si bien se encuentran estudios de la primera metodología en el sector naval [2], la segunda aproximación sería novedosa de acuerdo al conocimiento de los autores.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1 Optimización de la reparación

Para determinar la efectividad de la solución PARCHE ha sido necesaria la optimización de los diferentes integrantes del sistema de reparación, es decir, acero, composite y unión adhesiva. Así, en primer lugar se efectuó la fabricación, caracterización y selección del laminado de composite más adecuado. Del mismo modo se realizó un estudio del acabado superficial más indicado para el acero objeto de estudio. En este sentido cabe señalar que el material de partida ha sido acero naval de calidad A, por ser éste el de uso más extendido. En cuanto a las técnicas de preparación superficial evaluadas, únicamente se consideró el granallado por sus óptimas características para este tipo de aplicación. Dentro de esta investigación se realizó la selección de la ventana de procesado óptima con la premisa de maximizar la resistencia de la unión adhesiva. Por otro lado, se evaluó el efecto de la aplicación de una imprimación desarrollada ad-hoc en el marco del proyecto para mejorar la resistencia a corrosión de la unión dadas sus condiciones de trabajo en el medio marino, sin comprometer la resistencia mecánica de la unión adhesiva. Por último, dicha optimización se completó con la selección del adhesivo estructural más adecuado.

Fabricación y caracterización de composites

Para el estudio se fabricaron tres tipos de composites de altas prestaciones, por un lado, de tipo monolítico fabricado a base de prepregs de carbono y, por otro lado, composites híbridos fabricados mediante RTM. Estos últimos, ideados para optimizar el rendimiento del parche, se basan en situar las fibras de mayores prestaciones en la cara en contacto con el acero por ser éstas las que deben soportar una mayor tensión, mientras las de menor resistencia mecánica irían situadas en la región superior. En este caso se fabricó un hibrido carbono-vidrio y un hibrido aramida-vidrio. La matriz empleada en todos los casos contemplados fue resina de tipo epoxi. Con motivo de realizar la caracterización mecánica de dichos materiales se fabricaron probetas de 2,5



mm de espesor para la realización de ensayos de tracción (ASTM D3039) y 8mm para los ensayos de compresión (ISO 14126).

Aplicación y evaluación de tratamientos superficiales

Dentro de la optimización de la superficie del sustrato metálico se evaluaron diferentes condiciones de tratamiento de granallado. En primer lugar se seleccionaron diferentes tipos de granalla, concretamente granalla metálica de geometría angular de referencia Decablast de A.m.p.e.r.e (designación G50) y, por otro lado, granalla de silicato de hierro de granulometría angular. Concretamente se seleccionaron las referencias M25 y M8 de Abrasivos Mendiola. Del mismo modo, se emplearon presiones de aplicación diferentes, en concreto, 2, 4 y 7 bares. Esta superficie fue sometida a los ensayos estándar del sector naval, necesarios previo al pintado de los mismos, y a su vez recomendables para la reparación [3]. Esto incluye la rugosidad (ISO 8503-4) así como el contenido en sales (ISO 8502- 6 y 9) y polvo (ISO 8502-3). Sobre esta superficie se aplicó con rodillo una imprimación epoxi anticorrosiva rica en zinc estudiándose, a continuación, la resistencia a tracción de la misma mediante ensayos de pull-off de acuerdo a la norma UNE-EN ISO 4624.

Por último, con motivo de realizar la selección del sistema de reparación óptimo se seleccionaron dos adhesivos estructurales ensayando, a continuación, la resistencia de la unión. En concreto se escogieron dos referencias pertenecientes a las familias comúnmente empleadas para reparación con composites en aplicaciones aeronáuticas y civiles; es decir, epoxis y acrílicos modificados (adhesivo Resoltech 3350 y Crestomer 1152PA, respectivamente). Los adhesivos se aplicaron de acuerdo a las especificaciones de las fichas técnicas sobre el acero granallado e imprimado con las condiciones óptimas seleccionadas previamente. Para evaluar la resistencia de la unión se efectuaron ensayos normalizados de cizalla por tracción de solape simple (ASTM D5868).

2.2 Evaluación de la reparación

Tras la optimización individual de los parámetros anteriores se realizó la validación de los mismos en probetas de mayor tamaño. En concreto, se diseñó una probeta representativa de un fallo típico de estructura naval, un paso de llanta de bulbo. Sobre ésta se generó una grieta artificial mecanizada por electroerosión de 80mm de largo situada en la región especificada en la Fig. 1. Evaluándose, a continuación, la efectividad de la reparación. De este modo se estudió el comportamiento de una probeta de referencia (sin grieta), con grieta y con grieta reparada con el parche. Las probetas se sometieron a un ensayo de tracción estático con control de velocidad en un equipo universal de ensayos Hoytom (DI-600/CPC). Se registró la curva de carga frente a desplazamiento total determinándose, también, las deformaciones de las probetas en puntos concretos. Así, se emplearon galgas extensométricas Kyowa de 5 mm situadas sobre el acero o parche, según el caso concreto. Adicionalmente, en el caso de la muestra reparada se embebieron sensores de fibra óptica FBG en la unión adhesiva para monitorizar el comportamiento de ésta.

Con motivo de realizar un análisis más exhaustivo del sistema reparado se realizó, además, el estudio del mismo mediante simulación numérica. Para ello, se desarrolló un modelo 3D de elementos finitos cuyo objetivo fue el de predecir los campos de tensiones y deformaciones del componente, así como la carga estática última del



sistema. Además, en un intento de comprender más claramente los mecanismos de fallo, se modeló y evaluó la zona de la unión adhesiva mediante la utilización de técnicas CZM (Cohesive Zone Modelling).



Fig. 1. Planos constructivos del paso de llanta de bulbo.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Optimización de la reparación

Fabricación y caracterización de composites

En la Tabla 1 se muestran los resultados alcanzados, donde se observa claramente las mejores propiedades que exhibe el prepreg. Lo cual es esperable de acuerdo al mayor contenido en fibra de carbono. Del mismo modo, no existen grandes diferencias entre ambos materiales híbridos.

Resistencia	PREPREG	HIBRIDO-C	HIBRIDO-A
Compresión, Mpa	328	281	262
Tracción, Mpa	888	360	366

Tabla 1. Resistencia a tracción y	y compresión	de los com	posites estud	iados.
-----------------------------------	--------------	------------	---------------	--------

Aplicación y evaluación de tratamientos superficiales

El análisis efectuado del contenido en sales sobre el acero indica que todas las probetas presentan un contenido semejante y situado entre 20-25 mg/m² lo cual es sustancialmente menor al valor de 80mg/m² que se recomienda no sobrepasar [3]. En cuanto a los valores de rugosidad, la granalla G50 conduciría a valores inferiores seguida de las obtenidas por la M25. Mientras que la granalla tipo M8 produciría la mayor rugosidad superficial con valores situados entorno a 140µm de Rz. Valores esperables de acuerdo a la distribución de partículas de cada una de las referencias. En la Fig. 2 se distingue la influencia de los diferentes parámetros del tratamiento de granallado estudiados sobre la resistencia a rotura de la imprimación. De este modo se observa que la Granalla G50, y en concreto las menores presiones de aplicación del tratamiento, conducirían a una adhesión óptima.





Fig. 2. Tensión de rotura en función del tipo de granalla y presión de aplicación.

Tras determinar el tratamiento superficial más adecuado para maximizar la resistencia de la imprimación, se procedió al estudio de las uniones adhesivas. Cabe señalar en este punto la realización de estudios con y sin imprimación concluyendo que la presencia de ésta no interfiere con la resistencia de la unión adhesiva. A continuación se procedió al ensayo de cizalla por tracción de solapes simples de las uniones disimilares compositeacero, este último con el acabado superficial definido en la etapa anterior. En la Fig. 3 se aprecia que el Hibrido C conduce a unos resultados sustancialmente superiores. En cuanto al comportamiento de los dos adhesivos cabe señalar que, si bien con el adhesivo de tipo epoxi se han alcanzado resistencias mayores, la deformación a rotura es inferior a la alcanzada con el acrílico modificado. Teniendo en cuenta las necesidades particulares de la aplicación se ha seleccionado el segundo de ellos, pues es necesario un adhesivo más tenaz capaz de absorber deformaciones derivadas de los diferentes coeficientes de dilatación térmica de ambos adherentes, entre otras.



Fig. 3. Tensión de rotura para los diferentes solapes simples acero-composite contemplados en función del tipo de adhesivo empleado en la unión.

3.2 Evaluación de la reparación

En la Fig. 4 se muestran los resultados del ensayo de tensión estático para los tres tipos de probetas; referencia, con grieta y reparada. De éstos se desprende que la reparación efectuada permite aumentar la rigidez de la pieza dañada retrasando, de este modo, el inicio de la deformación plástica de la misma y reteniendo el crecimiento de la grieta. Del mismo modo, se observa que una vez comienza a fallar la unión adhesiva la solución pierde paulatinamente efectividad comportándose, por lo tanto, como la estructura dañada. Este fallo de la unión se traduce en una caída de carga en el transcurso del ensayo de tracción y se identifica claramente mediante las FBGs embebidas en la misma.



Fig. 4. (Izquierda) curva carga-desplazamiento para la probeta referencia, con grieta y reparada y, (derecha) monitorización con FBGs de la unión adhesiva.

La misma tendencia fue observada en el estudio de simulación. Así, como se observa en la Fig. 5, la pieza dañada comenzaría a plastificar localmente con una carga de 78,80kN mientras que la pieza reparada lo haría con una carga de 99,1kN, es decir retrasando el inicio de la deformación plástica en un 25%.



Fig. 5. Comparativa del nivel de plastificación a un nivel de carga dado (izquierda) pieza dañada y (derecha) pieza reparada.

4. CONCLUSIONES

En el presente trabajo ha sido posible desarrollar parches prefabricados de composite que permiten frenar de modo efectivo el crecimiento de grieta. Para ello ha sido necesaria la optimización de la unión adhesiva puesto que, una vez ésta falla, el comportamiento de la estructura será similar a la estructura dañada. Del mismo modo los sensores de fibra óptica han demostrado su efectividad para identificar el inicio del fallo.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el apoyo del CDTI, el Ministerio de Economía y Competitividad, la Xunta de Galicia y el Fondo Tecnológico, por la cofinanciación del proyecto PARCHE (ITC-20133012) bajo el cual se ha desarrollado este trabajo.

REFERENCIAS

1. COPATCH. (2010-2013).Composite Patch Repair for Marine and Civil Engineering Infrastructure Applications (FP7-SST).

2. Design guidelines for doubler plate repairs of ship structures. (2005). *Ship Structure Committee- SSC- 443*.

3. Design, Fabrication, Operation and Qualification of Bonded Repair of Steel structures.(2012). *Det Norske Veritas DNV-RP-C301 Recommended Practice*.



Optimización del proceso de soldadura por ultrasonidos de CF-PEEK

L. Blanco¹, F. Sacchetti^{2,3}, W. Grouve³. E. Rodríguez¹

1. Departamento de Materiales Avanzados, Centro Tecnológico AIMEN, España.

2. Faculty of Engineering Technology, University of Twente, The Netherlands.

3. ThermoPlastic Research Center, TPRC, The Netherlands.

lbsalgado@aimen.es

RESUMEN

En la industria aeronáutica los materiales compuestos están reemplazando cada vez más a los materiales metálicos. Dentro de estos materiales se emplean mayoritariamente los termoestables, pero los termoplásticos, que se han desarrollado recientemente, están implantándose ya en el sector. La unión de materiales compuestos termoplásticos es un paso importante en la fabricación de estructuras aeroespaciales.

Este estudio se ha centrado en el análisis de la combinación de los parámetros que intervienen en el proceso de soldadura por ultrasonidos de materiales compuestos termoplásticos, polietercetona reforzada con fibra de carbono, CF-PEEK, con el fin de obtener soldaduras con buenas propiedades mecánicas y determinar así las combinaciones óptimas del proceso.

El objetivo es averiguar la ventana del proceso, lo que quiere decir, determinar qué parámetros intervienen en el proceso, cómo influyen las variables en el proceso y cómo varían las mismas en la obtención de resultados aceptables de unión. Para ello se han variado los siguientes parámetros del proceso de soldeo: fuerza, tiempo, amplitud y espesor del director de energía, ED. Para evaluar tanto la calidad como la resistencia de la soldadura, se han realizado ensayos mecánicos de las distintas combinaciones.

Los valores resultantes de las distintas combinaciones se analizaron mediante Diseño de Experimentos, DoE, y se ha obtenido una combinación óptima de variables de los parámetros de soldadura para la optimización del proceso. El valor de resistencia de la unión soldada que se obtuvo para la combinación óptima de los parámetros del proceso equivale a un 98% en relación con el material base, el ensayo mecánico que fue seleccionado para este estudio ha sido la determinación de resistencia interlaminar (*Short Beam Shear, SBS*).

PALABRAS CLAVE: Composites, Termoplásticos, Unión, Soldadura por Ultrasonidos, Parámetros de soldeo.



1. INTRODUCCIÓN

En la industria aeronáutica los materiales compuestos de matriz polimérica (composites) están reemplazando cada vez más a los materiales metálicos como aluminio o titanio, con los que se consiguen mayores propiedades específicas. Dentro de los composites se emplean mayoritariamente termoestables, pero los termoplásticos están implantándose ya en el sector debido a que tienen importantes ventajas como un mejor comportamiento a fatiga e impacto, además, en sus procesos de fabricación no hay emisión de volátiles. Los termoplásticos pueden ser soldados, procesos preferibles frente a la unión mecánica, que provoca la discontinuidad en el refuerzo del composite o la unión con adhesivos que requiere de largos tiempos de curado.

La unión de materiales compuestos termoplásticos es un paso importante en la fabricación de estructuras aeroespaciales. Existen diferentes técnicas para la unión de materiales compuestos termoplásticos pero la soldadura por ultrasonidos es, sin duda, la técnica más prometedora [1]. Sin embargo, hay muy pocos trabajos de literatura científica disponibles sobre esta técnica.

La soldadura por ultrasonidos es un proceso que utiliza una baja amplitud de vibración y una alta frecuencia de vibración mecánica para soldar las piezas. Las partes a soldar están unidas bajo presión y posteriormente se someten a una oscilación de alta frecuencia para transmitir vibraciones a través del material. Las principales ventajas que ofrece la soldadura por ultrasonidos son tiempos cortos de proceso, no requiere de materiales extraños y una excelente calidad, siendo un proceso simple y limpio. Esta técnica permite además el seguimiento in situ a través de las variables durante el proceso.

Es imprescindible el desarrollo y la optimización de las variables que intervienen en este proceso de unión, averiguar qué combinaciones de los parámetros hacen que los resultados de la soldadura sean aceptables. Para ello, se han realizado tests de soldadura y ensayos mecánicos para evaluar tanto la calidad como la resistencia de la soldadura.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

El material empleado en este estudio ha sido polietercetona reforzado con fibra de carbono, CF-PEEK. Polietercetona, PEEK, es un termoplástico semicristalino con excelentes propiedades de resistencia mecánica y química que se mantienen hasta temperaturas elevadas. Debido a sus excelentes propiedades se utilizan en aplicaciones donde se requieran solicitaciones exigentes.

El tejido CF-PEEK utilizado es semipreimpregnado, 5 H, suministrado en rollos por TenCate Advanced Composites. Para este estudio se fabricaron dos laminados, cada uno de ellos formado por ocho capas de CF-PEEK, con una dimensión final de 600mmx600mm. Para cada laminado se apilaron las cuatro primeras capas con una orientación [0/90] y las cuatro últimas [0/90]R, con orientación invertida. Finalmente se consolidaron en una prensa con las condiciones de ciclo de 10 Bar y 385°C. Cada laminado presentó un espesor final de 2,426 \pm 0,020 mm y 2,347 \pm 0,030 mm y un peso 1369,5g y 1365,5g. Ambos laminados se han inspeccionado mediante la técnica de


ultrasonidos Phase-array C-Scan, donde no se encontraron defectos en ninguno de los laminados fabricados.

Posteriormente, los laminados fueron cortados con una sierra de diamante con unas dimensiones de 116 milímetros de largo y 20 milímetros de ancho. En la interfase de la unión de estas muestras se ha usado un concentrador de energía, un film plano como director de energía, ED, PEEK ACTIV® films, suministrado por VICTREX. El uso de directores de energía planos simplifica en gran medida la soldadura ultrasónica de materiales compuestos y proporciona el 100% de área soldada sin la necesidad de una amplia optimización del material base a unir *según Font et al* [2,3].

2.1 Soldadura por ultrasonidos

El proceso de soldadura por ultrasonidos puede ser controlado directamente a través del tiempo de vibración o indirectamente, a través de la energía de soldadura o la distancia recorrida por el sonotrodo. Este valor expresado como un porcentaje del espesor total del ED, se utiliza como parámetro de control y se denomina *travel, según Font et al* [4]. Los parámetros de input para el proceso de soldadura por ultrasonidos son la presión de soldadura, la amplitud, la frecuencia de vibración, el tiempo de vibración y el travel.

La presión máxima es 1,7 MPa y la amplitud máxima del equipo de soldadura por ultrasonidos es 74 μ m pico a pico. La frecuencia de vibración que se ha fijado para todo el proceso de soldadura ha sido 20KHz. La fuerza de solidificación y el tiempo de solidificación fueron, respectivamente, 1500N y 10s, para cada conjunto de parámetros de soldadura. El trigger se ha fijado para cada valor de fuerza, para una fuerza de 300N se empleó un trigger de 250N y para una fuerza de 1500N un trigger de 1300N. Los parámetros de output obtenidos tras el proceso de soldadura fueron el tiempo de fusión (es decir, el tiempo que tarda el sonotrodo para llegar al travel especificado), la potencia máxima (expresada como un porcentaje del máximo disponible en el equipo) y la energía consumida.

En la Tabla 1 se muestran los cuatros parámetros de input que se variaron inicialmente en el estudio, así como el valor límite superior e inferior para cada parámetro de soldeo. Con estos valores queda prácticamente cubierta toda la gama de variables disponibles en el equipo de soldadura ultrasónica.

ch ci proceso de soluadura	por un asoniuos.
PARÁMETROS DE INPUT	VARIABLES
Fuerza (N)	300 - 1500
Amplitud (%)	10 - 100
Espesor de ED (µm)	100 - 500
Travel (%)	10 - 100

Fabla 1. Parámetros de	input y valores límite	de las variables de	cada parámetro
en el	proceso de soldadura	por ultrasonidos.	

En este estudio inicialmente se fijaron combinaciones con los valores límites de la tabla 1. Se ha obtenido una situación donde el equipo de soldadura por ultrasonidos empleado no era capaz de soldar muchas de estas combinaciones debido a la baja energía suministrada por el equipo por las variables seleccionadas y, una situación opuesta, donde se suministró una alta energía durante mucho tiempo lo que generó humos y una



alta degradación de la muestra. Por ello se llevó a cabo una nueva batería de combinaciones de soldadura pero con variables intermedias para cada espesor de ED. Sólo las muestras de este último grupo se han incluido en el análisis. Con sólo este enfoque no había suficientes datos para el análisis. Por lo tanto, se han realizado soldaduras adicionales en las proximidades de las soldaduras defectuosas hasta el momento en que se obtuvieron soldaduras adecuadas para incluirlas en el estudio.

Inicialmente se había realizado un control por travel, desplazamiento del sonotrodo, pero en el tratamiento de los datos del proceso de soldeo se observó que dichos valores de travel variaban durante el soldeo. Por ello, se decidió realizar un control por tiempo, ya que dicho parámetro como input no variaba a lo largo del proceso de soldeo. El parámetro tiempo como input para este proceso tiene como valores límite inferior y superior 0,6460 – 30,000 segundos respectivamente.

La Fig. 1 muestra la relación entre el tiempo de vibración y la amplitud de cada una de las combinaciones de soldadura empleadas en este estudio, para las variaciones de espesor de ED ($100/250/500\mu$ m) y las diferentes fuerzas de soldadura empleadas (1500/300/700/1100N). Se puede observar qué combinaciones obtienen soldaduras aceptables, marcadas con un recuadro en la figura, (Weld Ok), no aceptables (Weld No Ok), o qué combinaciones no han sido soldadas por el equipo (No Weld). Las uniones soldadas inicialmente se han analizado mediante inspección visual.



Fig. 1. Resultados del soldeo de las distintas combinaciones.

2.2 Ensayos y Evaluación

Para evaluar la calidad de las soldaduras se han realizado ensayos mecánicos. Las muestras soldadas se han ensayado en una máquina universal INSTROM de acuerdo a la Norma ASTM D 2344, *Determinación de la resistencia a cizalla interlaminar por el método de barra corta (Short Beam Shear, SBS)*, que se utiliza para determinar la fuerza de cizalla interlaminar de fibras paralelas de composites reforzados con fibras.

En la Fig. 2 se muestran los resultados obtenidos tras el ensayo de SBS, en MPa, para las diferentes variaciones de espesor de ED y fuerza de soldadura de las distintas combinaciones soldadas (para cada combinación se ensayaron dos repeticiones), así como su comparativa con el material base (del material base se realizaron cinco repeticiones).





3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Con los parámetros de cada combinación soldada y los resultados del ensayo mecánico de cada una de ellas se ha llevado a cabo la optimización de los parámetros de soldadura. Para ello, se ha utilizado la herramienta de DoE, Diseño de Experimentos, disponible en el programa Minitab17, con la función de optimizador de respuesta *según Font et al* [5]. Con estos resultados, las condiciones óptimas de soldeo predichas fueron una amplitud de 60%, tiempo de vibración de 12 segundos y un resultado de ensayo teórico (Re Teórico) de 79,92 MPa. Además de esta combinación, se soldaron cuatro combinaciones próximas para comparar cómo varía la resistencia de la soldadura. Para estas soldaduras se fijaron los siguientes parámetros en todas ellas: Fuerza de soldadura=1500N, Trigger=1300N, Espesor de ED=500µm y se llevaron a cabo mediante control por tiempo. En la Tabla 2 se muestran las combinaciones soldadas, siendo la primera la combinación predicha como óptima y el resto combinaciones muy próximas, además se comparan los valores predichos por DoE (Re Teórica) con la media de los resultados obtenidos en el ensayo mecánico (Re SBS media). Para cada combinación se ensayaron dos repeticiones.

Amplitud (%)	Tiempo (s)	Re Teórica (MPa)	Re SBS Media (MPa)			
60	12	79,92	$76,22 \pm 1,31$			
70	12	77,21	$64,83 \pm 3,00$			
50	12	79,01	$72,72 \pm 1,93$			
60	15	78,28	$77,15 \pm 2,03$			
60	9	79,04	$71,00 \pm 0,82$			

Tabla 2.Comparativa del resultado predicho con el obtenido en el ensayo.

4. CONCLUSIONES

Esta investigación, desarrollada en el período comprendido entre los meses de octubre de 2014 y noviembre de 2014, se centró en el desarrollo y análisis de las combinaciones de los parámetros que intervienen en el proceso de soldadura por ultrasonidos de materiales compuestos termoplásticos CF-PEEK que dan soldaduras aceptables con el objetivo de determinar las combinaciones óptimas del proceso.



El travel o desplazamiento del sonotrodo no puede ser utilizado eficazmente para controlar la duración de la fase de vibración del proceso de soldadura ultrasónica. Para este material es más fiable un control del proceso de soldeo por tiempo de vibración. El Diseño de experimentos, DoE, fue empleado para obtener información valiosa sobre el proceso de soldadura, para describir y cuantificar la influencia de los parámetros y de sus interacciones en el proceso de soldadura. Se determinó que la fuerza y la amplitud eran los parámetros activos, es decir, las variables significativas en el proceso de soldadura.

Se ha definido una combinación de variables del proceso de soldadura para la optimización del proceso. DoE ha predicho los mejores resultados de resistencia de la unión con fuerza de soldeo alta, 1500N, amplitudes medias, 60% y tiempos medios, 12s. Se obtiene que el espesor del ED es un parámetro muy poco significativo en el proceso de soldeo, pero que se consiguen mejores resultados con espesores de ED mayores, 500 μ m, ya que hay mayor superficie de unión en la interfase, mayor superficie para fundir. Con esta combinación óptima de soldadura se obtiene una resistencia media de 76,22MPa, muy próxima a la predicha (79,92MPa). El valor de resistencia obtenido es un valor óptimo debido a que la media que se obtiene tras cinco ensayos con el material base es 78±3MPa. El valor obtenido, 76,22MPa, equivale a un 97,72% en relación con el material base.

AGRADECIMIENTOS

Los autores quieren agradecer al Departamento de Ingeniería de Materiales de la Universidad de Twente (Países Bajos) y a GAIN (Axencia Galega de Innovación, Santiago de Compostela, España) por la concesión de la beca de movilidad para el autor principal en colaboración con ThermoPlastic Research Center, TPRC (Países Bajos) durante los meses de octubre y noviembre de 2014.

REFERENCIAS

- 1. Handbook of Plastics Joining. A Practical Guide, Plastics Design Library. (1997), Chapt. 3, p. 19.
- 2. B.K. HARRAS, C. COLE (1996). Optimization of the ultrasonic welding of PEEKcarbon composites en *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, Vol. 15, 2, pp. 174-182.
- 3. I. FERNANDEZ VILLEGAS (2013). In situ monitoring of ultrasonic welding of thermoplastic composites through power and displacement data en *Journal of Thermoplastic Composites Materials*.
- I. FERNANDEZ VILLEGAS (2013). Optimum processing conditions for ultrasonic welding of thermoplastic composites en *The 19TH International Conference on Composite Materials*, Montreal, Canada.
- M. BARROSO ROMERO, I. FERNÁNDEZ-VILLEGAS, H.E.N. BERSEE (2012). Optimizing ultrasonic welding of carbon-fibre-reinforced polyetherimide en *JEC composites magazine*, 70, pp. 54-58.



Optimización de uniones copegadas/cocuradas/adhesivas mediante simulación por elementos finitos

A. Díaz, I. Cotelo Departamento de Cálculo, Ingeniero de Cálculo, CT Ingenieros, España.

RESUMEN

La necesidad de una mayor integración en piezas de material compuesto con el fin de aumentar la cadencia y bajar los costes durante la fabricación ha hecho que las uniones adhesivas/cocuradas en material compuesto adquieran mayor relevancia respecto de uniones clásicas mediante remaches.

CT Ingenieros ha desarrollado procesos de cálculo mediante modelos de elementos finitos con el fin de calcular uniones adhesivas/cocuradas. Se optimizan recursos mediante la aplicación de análisis no lineales y cálculo de despegados, usando análisis energéticos iterativos e integrando los análisis analíticos en las herramientas mediante lenguajes de programación como Python y PCL. CT Ingenieros, trabajando en colaboración con Airbus, ha calculado mediante FEM varios especímenes, analizando los despegados de larguerillos en casos de post-pandeo y run-outs, optimizando geometrías para una mejor distribución de la carga y retrasar la aparición del despegado. Los cálculos han sido realizados mediante técnicas de VCCT con Abaqus e integrando la metodología propuesta por CT Ingenieros usando Patran/Nastran, obteniendo buenas correlaciones en los ensayos, tanto del punto crítico de aparición del fallo del adhesivo como de la evolución del daño.

PALABRAS CLAVE: Material Compuesto, uniones adhesivas cocuradas o copegadas, elementos finitos.

1. INTERÉS EN EL DESARROLLO DE UNIONES ADHESIVAS

El uso de uniones adhesivas/copegadas/cocuradas ha ido adquiriendo más relevancia en la medida que el uso de materiales compuestos desbanca el uso del metal.

Las uniones clásicas remachadas requieren tiempo de montaje y es necesario agujerear los elementos a unir, con la consiguiente formación de concentraciones de esfuerzos en torno a estos. En la uniones adhesivas/copegadas/cocuradas se evitan los agujeros y por tanto sus concentraciones (superficies "limpias") y la distribución de cargas es más homogénea, además el tiempo de montaje se reduce enormemente aunque generalmente el utillaje para la fabricación se complica. Las uniones cocuradas/copegadas permiten la creación de estructuras complejas y de gran envergadura que salgan prácticamente montadas.



Además con las uniones adhesivas/copegadas/cocuradas se facilita la creación de uniones estancas y de elementos de espesores delgados.

2. ANÁLISIS NO LINEAL DE UNIONES ADHESIVAS MEDIANTE FEM

En el estudio de análisis de uniones adhesivas existen dos líneas principales: el VCCT (virtual cracking closure technique) y el uso de elementos no lineales sólidos. Los problemas que presenta el uso de elementos sólidos son dos, por un lado unos malos resultados al necesitar un espesor de elemento muy bajo (espesor del adhesivo es cercano a 0.1mm) y un tamaño de malla fino sería 10 veces superior y los elementos fácilmente pueden colapsar cuando se cargan en compresión, y por otro complica la convergencia del modelo.

Los problemas que presenta el uso de VCCT son que la unión es infinitamente rígida hasta que aparece el fallo de la unión y la convergencia es complicada ya que requiere muchas iteraciones.

2.1 Análisis de adhesivo mediante elementos elásticos "SPRING"

El uso de elementos elásticos tipo "spring" (muelle) soluciona las incompatibilidades de malla que tenemos con elementos sólidos y la capacidad de una rigidez no lineal que no tiene el uso del VCCT.

La rigidez de los elementos "spring" (K) viene dado por las propiedades mecánicas del adhesivo (módulo elástico tracción (E) o cortadura (G)), espesor del adhesivo (t) y por el área del elemento (A) que se quiere unir (ver Ref. 1).

$$K = E \cdot A/t \tag{1}$$

Esta rigidez es calculada para cada nodo teniendo en la cual el área de cada elemento adyacente y si es un nodo de esquina, borde o entre elementos. La rigidez es introducida como una función de fuerza-desplazamiento partiendo de la curva esfuerzo-deformación del adhesivo.

2.2 Análisis de resultados y modo de fallo

A partir de las fuerzas obtenidas por cada elemento spring, se obtienen los esfuerzos de tensión y cortadura y a partir de ellos se calcula las tasa de liberación de energías mediante la definición de GI y GII (ecuaciones 2 y 3) y su cálculo a partir de los esfuerzos ecuaciones (4 y 5).

$$G_{I} = \frac{\Delta U_{I}}{\Delta A} = \frac{1}{2} \cdot \frac{F_{Z} \cdot |U_{Z}^{Sup} - U_{Z}^{Inf}|}{\Delta A} \quad G_{II} = \frac{\Delta U_{II}}{\Delta A} = \frac{1}{2} \cdot \frac{F_{X} \cdot |U_{X}^{Sup} - U_{X}^{Inf}|}{\Delta A}$$
(2) (3)

$$G_{I} = t \cdot \frac{\sigma^{2}}{2 \cdot E} \ G_{II} = t \cdot \frac{\tau^{2}}{2 \cdot G}$$
(4) (5)

El inicio del fallo se obtiene mediante la ley de Benzeggagh and Kenane (1996) [2], como se muestra en la ecuación 6



$$G_{equivC} = G_{IC} + (G_{IIC} - G_{IC}) \cdot \left(\frac{2 \cdot G_{II}}{G_I + 2 \cdot G_{II}}\right)^{\eta}$$
(6)

El cálculo se considera que falla cuando RF=1 (Ecuación 7)

$$RF = \sqrt{\frac{G_{equivC}}{G_I + 2 \cdot G_{II}}} \tag{7}$$

2.3 Análisis del despegado

Teniendo definido el momento del fallo del adhesivo, la evolución de dicho fallo se calcula mediante un cálculo iterativo siguiendo los distintos pasos:

- 1) Mediante análisis no lineal, aumentar la carga hasta fallo del adhesivo.
- 2) Eliminación del elemento bush fallado y recalcular las rigideces de los bush adyacentes.
- 3) Recalcular y obtener el nuevo RF si es menor que uno volver al paso 2, en caso contrario aumentar la carga hasta nuevo fallo o hasta alcanzar la carga última.

2.4 Automatización

Este cálculo iterativo se ha automatizado para los dos principales programas de elementos finitos usados en aeronáutica NASTRAN y ABAQUS. Mediante el pre y postprocesador PATRAN, se ha automatizado toda la creación de bushes, mediante la programación de PCL (Lenguaje específico para PATRAN), a partir de dos grupos de elementos que simulen la unión y calculando la rigidez de cada uno de los nodos. Realizado todo el modelo se ha automatizado también mediante PCL la iniciación y evolución del daño, creando algoritmos mediante una solución NO-LINEAL aumente la carga, detecte el fallo del elemento, lo elimine y lance de nuevo el análisis De forma similar se ha automatizado el proceso mediante PYTHON en Abaqus, calculando la rigidez de los elementos fallado.

3. APLICACIÓN DE LA METODOLOGÍA

Se ha colaborado con AIRBUS en varios proyectos de predicción de ensayos en los cuales se ha usado la metodología de uso de cálculo de adhesivos mediante análisis no lineales. El fin de estos análisis era evaluar el comportamiento de adhesivos o de uniones cocuradas ante comportamiento de cargas lineales o el comportamiento de postpandeos. Entre los análisis más importantes están el comportamiento de marcos integrados en agujeros de acceso como muestra la figura 1 y figura 2.







Fig. 2. Análisis del comportamiento de la unión co-curada de un panel con un larguerillo sometido a pandeo

3. CONCLUSIONES

Las ventajas que tiene este proceso respecto de VCCT, uso de elementos sólidos o contacto cohesivos son:

- 1) Menor tiempo gastado de interacción del usuario con la máquina.
- 2) Menor tiempo de cálculo máquina.
- 3) No es necesario conocer la localización del daño.
- 4) Más facilidad de convergencia.
- 5) Capacidad de simulación del comportamiento elástico-plástico del adhesivo.
- 6) Menor influencia del tamaño de malla en los resultados.

Esto permite en menos tiempo simular el proceso de análisis y despegado de una unión adhesiva o permitir con idénticos recursos el análisis de modelos más complejos.

AGRADECIMIENTOS

A la organización del evento por la oportunidad recibida para mostrar el trabajo desarrollado. Al departamento de R&D de Airbus por su colaboración.

REFERENCIAS

- 1. Automation Tool for Finite Element Analysis of Adhesively Bonded Joints (Farhad Tahmasebi (NASA Goddard Space Flight Center).
- 2. Benzeggagh, M., and M. Kenane, "Measurement of Mixed-Mode Delamination Fracture Toughness of Unidirectional Glass/Epoxy Composites with Mixed-Mode Bending Apparatus, "Composite Science and Technology.



Caracterización de uniones material compuestohormigón mediante ensayos de pelado, cortadura, tracción plana y torsión

M. J. Mesa, J. Naranjo, M. Macías, R. León, J. Justo, A. Blázquez, F. París, J. Cañas, S. Escriba

Grupo de Elasticidad y Resistencia de Materiales, E.T.S. de Ingeniería, Universidad de Sevilla, España. CEMOSA, Málaga, España

RESUMEN

El presente trabajo se centra en el análisis de diferentes ensayos que permiten determinar la calidad de la unión entre laminados de material compuesto y hormigón. Los ensayos considerados han sido: Pull Off (ensayo a tracción), Shear Torsion (ensayo de torsión), Lap Shear (ensayo de cortadura) y Lap Peeling (ensayo de pelado). La fabricación de las probetas se ha llevado a cabo siguiendo tres procedimientos: por apilado e impregnación manual del material compuesto sobre el hormigón, mediante pegado de laminados de material compuesto prefabricados y mediante impregnación insitu del material compuesto sobre el hormigón a través de técnicas de infusión de resina líquida. Además, dichos ensayos se han realizado sobre probetas de hormigón con dos tratamientos superficiales: amoladora y lija de grano grueso.

Tras la realización de los ensayos se ha constatado que predomina la rotura por el hormigón sobre roturas adhesivas o cohesivas, lo que indica una buena adhesión entre éste y el material compuesto, para todos los métodos de fabricación de la unión y tratamientos superficiales del hormigón.

PALABRAS CLAVE: Hormigón, material compuesto, unión, adhesión, rotura.

1. INTRODUCCIÓN

Ante la situación de crisis que afronta el sector de la construcción ha surgido una nueva conciencia social basada en la sostenibilidad, donde la rehabilitación estructural está llamada a ocupar el vacío dejado por el sector de la edificación de nueva construcción y la reducción en el número de licitaciones de obra pública.

En este cambio de mentalidad en el sector de la construcción, la priorización del reciclaje, la reutilización, recuperación de material y el uso eficiente de los recursos serán los ejes principales a seguir con el objetivo de incrementar la vida útil de las estructuras. Debido a su bajo peso, sus excelentes propiedades mecánicas y su resistencia a la corrosión, los materiales compuestos encuentran un gran campo de aplicación en la rehabilitación de edificios mediante refuerzos estructurales.



El objetivo de este trabajo consiste en investigar varios factores que pueden influir en la unión entre material compuesto y hormigón. Para ello se han realizado diferentes ensayos experimentales: Lap Peeling, Lap Shear, Pull Off y Shear Torsion.

2. ENSAYOS DE CARACTERIZACIÓN DE LA UNIÓN

Con el fin de estudiar la influencia del estado de la superficie del hormigón, los ensayos se han realizado sobre probetas sometidas a dos tratamientos superficiales, uno más agresivo (amoladora) y otro más suave (lija de grano grueso). Además, se han utilizado tres técnicas de fabricación para la unión del material compuesto al hormigón. A continuación se presentan los distintos ensayos realizados. En los Apartados 2.1 y 2.2 se han clasificado según las características de la probeta de ensayo.

2.1 Lap Peeling y Lap Shear

En ambos ensayos la probeta consta de un laminado unidireccional pre-curado de CFRP (Carbon Fiber Reinforced Plastics) adherido a la superficie del hormigón.

El ensayo de Lap Peeling consiste en aplicar una carga perpendicular al laminado de CFRP para determinar la resistencia al pelado de la unión (Figura 1, izquierda). La probeta se coloca en posición horizontal, permitiendo el desplazamiento de la misma (se apoya sobre rodillos), y se tracciona en sentido vertical del laminado, con un útil diseñado ex profeso, hasta producir el despegue total de éste con la superficie del hormigón, como se muestra en la Figura 1 derecha.



Fig. 1. Esquema y ensayo experimental Lap Peeling

El ensayo de Lap Shear consiste en aplicar una carga en la misma dirección del laminado, caracterizando la resistencia a cortadura de la unión (Figura 2, izquierda). Para ello se coloca la probeta en posición vertical, para permitir la sujeción del laminado con las mordazas de la máquina de ensayo y traccionarlo en su plano, como se observa en la Figura 2 derecha.





Fig. 2. Esquema y ensayo experimental Lap Shear



2.2 Pull Off y Shear Torsion

La probeta utilizada para ambos ensayos consta de un bloque de hormigón al que se adhiere el material compuesto en toda su superficie. Seguidamente se realiza una trepanación al conjunto y se pega un disco de acero sobre el laminado, que será extraído para determinar la resistencia a tracción o a torsión de la unión entre el material compuesto y el hormigón, según el ensayo. Se han utilizado tres procedimientos de fabricación para dichas probetas: por apilado e impregnación manual del material compuesto sobre el hormigón (hand lay-up in situ), mediante pegado de laminados de material compuesto pre-curados y por infusión de resina líquida.

El ensayo de Pull Off está normalizado y puede encontrarse en la ASTM D4541 [1] y en la Normativa Española UNE-EN 1542-2000 [2]. Este ensayo permite determinar la resistencia a tracción de la unión (Figura 3, izquierda), utilizándose para ello un equipo que posee un bastidor que aplica la carga de tracción mediante la acción de una manivela y una célula de carga pasante que registra la carga. Consta de una pantalla electrónica donde se muestra el valor de la carga de rotura (Figura 3, derecha).



Fig. 3. Esquema y ensayo experimental Pull Off

El ensayo de Shear Torsion permite caracterizar la resistencia a torsión de la unión (Figura 4, izquierda). Para ello se utiliza una llave dinamométrica que posee un sistema de ajuste para controlar el máximo par aplicado. En el ensayo se va aumentando progresivamente dicho par con incrementos de $5 \text{ N} \cdot \text{m}$, hasta que se produce el fallo de la unión (Figura 4, derecha). El valor del par último que soporta la probeta estará comprendido entre el que se establece por último en la llave dinamométrica y el de su anterior ajuste.



Fig. 4. Esquema y ensayo experimental Shear Torsion

3. RESULTADOS

A continuación se muestran los resultados obtenidos tras ensayar cinco probetas para cada procedimiento de fabricación y tratamiento superficial del hormigón en cada uno de los ensayos. Se presentan los valores obtenidos, así como una curva de carga frente a desplazamiento de cada tipo de ensayo y el tipo de fallo de la unión. Debido a las características de los sistemas utilizados en los ensayos de Pull Off y Shear Torsion, únicamente se han obtenido las cargas de rotura.



3.1 Lap Peeling

En este ensayo se han usado laminados pre-curados, como se ha comentado en el Apartado 2.1. En la Tabla 1 se muestra un resumen con los valores obtenidos, observándose que la carga máxima media es mayor con tratamiento superficial con amoladora, ya que la grieta se encuentra con áridos que tienen que ser arrancados. En el caso del tratamiento con lija de grano grueso, la rotura es más superficial.

Tratamiento superficial hormigón	Carga máx. media (N)	Desviación estándar (N)	CV (%)
Amoladora	93,71	11,34	12,10
Lija de grano grueso	60,70	12,29	20,25

Como se observa en la Figura 5, la carga tiene un crecimiento lineal hasta llegar al valor máximo, instante en el que la curva comienza a decaer debido a la propagación de las grietas hasta que se produce el despegue total del laminado de CFRP del hormigón. En cuanto al tipo de fallo, predomina la rotura por el hormigón. Los picos que se encuentran en la curva son debidos a los diferentes tamaños y posiciones de los áridos del hormigón.



Fig. 5. Curva y rotura del ensayo Lap Peeling

3.2 Lap Shear

Al igual que en el ensayo de Lap Peeling, se han utilizado laminados pre-curados. En la Tabla 2 se muestran los valores numéricos obtenidos, observándose que el tratamiento superficial con amoladora presenta una mayor carga media máxima.

Tratamiento superficial hormigón	Carga máx. media (N)	Desviación estándar (N)	CV (%)
Amoladora	21631,05	1392,90	6,44
Lija de grano grueso	18431,03	3873,46	21,02

Tabla 2. Resumen de los resultados del ensayo Lap Shear

Como se observa en la Figura 6, la carga aumenta de forma casi lineal, con pequeñas oscilaciones debido a las fisuras que van apareciendo. Cuando se alcanza la carga máxima, se produce el fallo total de la unión. Predomina la rotura por el hormigón, aunque hay zonas de fallo adhesivo, ya que el laminado de material compuesto pre-curado no puede adaptarse a las irregularidades de la superficie del hormigón, lo que impide la correcta adhesión entre ambos materiales.



3.3 Pull Off

En la Tabla 3 se muestra un resumen con los valores medios obtenidos. Se aprecia que el coeficiente de variación es elevado en el tratamiento superficial con amoladora, debido a que los discos se han ensayado en caras laterales del bloque de hormigón. Se ha observado que en la zona cercana a la cara libre del encofrado de la cara lateral del bloque, la mezcla presenta más heterogeneidad en su composición que en la zona cercana a la cara inferior, lo que provoca una mayor dispersión en los resultados y que la probeta soporte menos carga.

	Procedimiento de fabricación					
	Pre-curado		Hand lay-up		Infusión	
Tratamiento superficial hormigón	Carga máx media (N)	CV (%)	Carga máx. media (N)	CV (%)	Carga máx. media (N)	CV (%)
Amoladora	4969	36,83	4125	43,79	7148	16,96
Lija de grano grueso	5121	16,67	7621	12,25	6630	17,96

i ubiu of itesuinen ut its i csuituuts uti ensayo i un on

En los tres procedimientos de fabricación de la probeta de ensayo, la rotura se ha producido en su totalidad por el hormigón, como se observa en la Figura 7.



el hormigón

Disco de acero

Fig. 7. Rotura del ensayo Pull Off

3.4 Shear Torsion

En la tabla 4 se muestra un resumen con los valores medios obtenidos. Todos los discos han sido ensayados en la cara lateral del bloque de hormigón en la zona próxima a la cara inferior, por lo que no hay demasiada dispersión de los valores obtenidos.



	Procedimiento de fabricación					
	Pre-cu	urado	Hand lay-up		Infusión	
Tratamiento superficial hormigón	Torsor medio (N*m)	CV (%)	Torsor medio (N*m)	CV (%)	Torsor medio (N™m)	CV (%)
Amoladora	107	7,38	119	8,82	111	14,32
Lija de grano grueso	133	8,44	101	15,24	136	23,60

Tabla 4. Resumen de los resultados del ensayo Shear Torsion

En los tres procedimientos de fabricación predomina la rotura por el hormigón, como se observa en la Figura 8.



Fig. 8. Rotura del ensayo Shear Torsion

4. CONCLUSIONES

Se han realizado cuatro tipos de ensayos para caracterizar la unión entre laminados de material compuesto y hormigón. Tras el análisis de los mismos, se ha constatado que la unión entre material compuesto y hormigón siempre ha fallado por el hormigón. Además, el tratamiento superficial del hormigón también influye en la adhesión de éste con el material compuesto, observándose mejores resultados en tratamientos más agresivos, como es el caso de la amoladora. En cuanto al procedimiento de ejecución del refuerzo de material compuesto en la probeta de ensayo, son preferibles las técnicas de hand lay-up in situ e infusión, ya que el laminado de material compuesto pre-curado presenta mayor dificultad para adaptarse a las irregularidades de la superficie del hormigón.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido parcialmente financiado por el Centro para el Desarrollo Tecnológico e Industrial (CDTI) y cofinanciado con Fondos Europeos de Desarrollo Regional (FEDER), dentro del marco del Programa Feder-Innterconecta 2013, a través del proyecto 'Nuevas Tecnologías de Refuerzo con Materiales Compuestos-NUREMCO' (ITC-20131020). Se desea agradecer especialmente la colaboración de la empresa CEMOSA.

REFERENCIAS

- 1. «ASTM D4541. Standard Test Method for Pull Off Strength of Coatings Using Portable Adhesion Testers» 2009.
- 2. «UNE-EN 1542-2000. Productos y sistemas para la protección y reparación de estructuras de hormigón» 2000.





Resúmenes



Materiales compuestos sustitutivos de la piedra natural. Propiedades y prestaciones

Javier Caro Departamento de I+D, Centro Tecnológico Avanzado de la Piedra Macael (Almería), España

RESUMEN

La piedra natural es un material utilizado desde la Antigüedad como elemento constructivo y ornamental, y engloba una gran variedad de mármoles, calizas, granitos, areniscas, pizarras, cuarcitas, etc. Estos materiales suelen ser valorados principalmente por su consistencia, su durabilidad y sus propiedades estéticas. Sin embargo, estas cualidades se ven habitualmente truncadas por la acción de agentes geológicos, atmosféricos, antropogénicos y/o biológicos, causantes en muchas ocasiones de alteraciones estéticas y de la pérdida de propiedades físico-mecánicas, lo cual supone una disminución evidente de prestaciones del material en cualquiera de sus usos habituales.

Para solventar estos problemas, se han desarrollado varias industrias productoras de diferentes materiales compuestos, que se utilizan en aplicaciones similares, y en los cuales se puede influir de manera artificial tanto en su formación como en sus características intrínsecas, a diferencia de lo que ocurre en la piedra natural. Por tanto, se pueden encontrar en el mercado diferentes materiales compuestos que son sustitutivos de la piedra natural, y que están hechos de cerámica, mortero, yeso, piedra aglomerada, composites acrílicos o de poliéster, etc.

En este trabajo se ha realizado un estudio comparativo entre la piedra natural y los diferentes materiales compuestos utilizados en similares aplicaciones, tanto desde el punto de vista de la caracterización físico-química y mecánica del material, como del equipamiento asociado a su producción y los costes implicados. Los resultados obtenidos han arrojado una gran variabilidad en las características de cada uno de ellos, desde productos muy económicos con bajas prestaciones mecánicas, a otros tecnológicamente avanzados y costosos pero con prestaciones muy mejoradas con respecto a la piedra natural. Estos resultados constatan la gran capacidad de los materiales compuestos en simular y/o mejorar las características del material natural, tanto desde el punto de vista económico y de productividad como de propiedades físico-químicas, mecánicas y estéticas.

PALABRAS CLAVE: Materiales compuestos, piedra natural, propiedades mecánicas.



Aplicación de técnicas de digitalización 3D sin contacto para el estudio del daño provocado por impactos de baja energía en biocomposites reforzados con fibras naturales

F.R. Valencia¹, A. Lopez-Arraiza¹, R. Minguez², J.I. Múgica², B. Ramón-Valencia³,
1. Departamento Ciencias y Técnicas de la Navegación, Máquinas y Construcciones Navales, Universidad del País Vasco (UPV/EHU), España
2. Departamento de Expresión Grafica y Proyectos de Ingeniería, Universidad del País Vasco (UPV/EHU), España.
3. Departamento de Mecánica y Producción Industrial, Mondragon Goi Eskola Politeknikoa (MGEP), Mondragon Unibertsitatea, España.
Facultad de Ingenierías y Arquitectura, Universidad de Pamplona, Colombia.

RESUMEN

Este trabajo de investigación estudia el daño generado por impactos de baja energía de nuevos laminados fabricados mediante el proceso de infusión de resina natural reforzada con fibras naturales. Como refuerzos se utilizaron tejidos bidireccionales de lino, yute y fique. Los impactos biaxiales de baja energía se llevaron a cabo con un equipo de caída de dardo a distintos niveles de energía (1J, 3J y 5J) siempre por debajo del umbral de penetración de cada material.

Mediante una digitalización 3D sin contacto se escanean las probetas obteniendo el diámetro y la profundidad de las huellas generadas para cada energía de impacto y para cada material. El objetivo de este estudio es analizar el daño superficial mediante una tecnología no destructiva y validarla para futuras inspecciones de piezas reales.

Los resultados muestran que el laminado con fibra de fique colombiano presenta menor volumen de daño superficial. Por el contrario, la fibra bidireccional de yute es la que sufre mayor daño frente a los impactos de baja energía.

PALABRAS CLAVE: biocomposite, fibra natural, impacto, digitalización 3D.



Development of semicured composite parts for highly integrated manufacturing process

<u>V. Martínez</u>¹, J.L. Jiménez¹, C. González¹, V. García-Solares², R. Pinillos², P. Muñoz²

1. IMDEA Materials Institute, C/Eric Kandel 2, 28906 - Getafe, Madrid, Spain, Department of Materials Science, Polytechnic University of Madrid, 28040 -

Madrid, Spain

2. Airbus Operations, S.L. Paseo de John Lennon, s/n, 28906 Getafe, Madrid, Spain vanesa.martinez@imdea.org

RESUMEN

This work shows the experimental procedures to develop a processing route for manufacturing of not fully cured composite parts able to be post-cured and consolidated with traditional fresh counterparts with the aim to produce one-shot integrated structures reducing cost and time. Semicured materials were manufactured from woven carbon dry fabrics and epoxy resin. The glass transition temperature T_{α} of the semicured article should lie between two limits. On one hand, the glass transition temperature should be high enough to maintain tackiness and deformability of the part within an acceptable range. On the other hand, the glass transition temperature should be low enough to provide the composite part with the adaptability necessary for the subsequent post-cure cycle. The temperature homogeneity of the mould was crucial to achieve the specific degrees of cure required for subsequent integration. To this end, the mould was equipped with number of independent heat resistances which allow a detailed control of the temperature of the composite part. The epoxy resin exothermal reaction was controlled and stopped according to the specific cure cycle. The cure cycle was determined after some trials and errors by measurement of the degree of cure from samples extracted from the semicured article using differential scanning calorimetry (DSC) and dynamic mechanical analysis (DMA). Following this procedure, it was possible to manufacture to final shape standard composite parts (e.g. stringer) with a targeted homogeneous degree of cure. The manufactured elements were then cold stored as standard prepregs prior to the subsequent integration with fresh and cured prepreg skins. Ensuring an adequate degree of cure, the composite part was able to adapt to skin thickness variations maintaining the geometry without resin bleeding from the semicured part.

PALABRAS CLAVE: procesado de materiales compuestos, inyección de resina, materiales semicurados.



Cáscaras estructurales en la construcción de geometrías complejas, manufacturadas con composites tejidos tridimensionalmente

S. Palacios¹, J. Anaya²

- 1. Departamento de Construcción y Tecnología Arquitectónica, Universidad Politécnica de Madrid, España.
- Departamento de Construcción y Tecnología Arquitectónica, Grupo de investigaciónGeometrías Avanzadas de la Arquitectura Contemporánea, Universidad Politécnica de Madrid, España sspalacios@hotmail.com

RESUMEN

Los nuevos métodos de tejidos y manufacturación de las fibras intervienen en la creación de nuevas superficies complejas adaptadas a nuevas construcciones estructurales tridimensionales que mejoran las condiciones de los materiales laminares existentes hasta la fecha.

Estudios basados en la estructuración de las fibras naturales biológicas investigados por Oxman demuestran que las propiedades de heterogeneidad, anisotropía y jerarquización tienen importancia relevante no sólo en la escala material, sino que influyen en la forma a una escala estructural e incluso en la propia escala del sistema permitiendo la adaptación al entorno.

Trasladando estas conclusiones al campo del artificio y en particular a las fibras carbono- vidrio surge un mundo de diversidad de metodologías de tejer tridimensionalmente: braiding, winding, knitting, bending and twisting.

Estos avances en el tejido tridimensional provienen de programas como NASA Act, e investigadores como Skelton, Mood, Uchida,Bilisik,Bryn,Nayfeh y el equipo Biteam, que han desarrollado diversos métodos de combinar estas fibras introduciendo nuevos hilos en la dirección z y diagonalizados a 45°(bias). La producción de piezas estructurales tejidas directamente en 3D es realidad gracias a Khokar y su equipo.

Estos sistemas de manufacturación digital de material tejido resuelven con la incorporación de la robótica y las nuevas capacidades computacionales, la aplicación de los tejidos en la construcción arquitectónica, pudiendo ser capaces de generar superfícies con geometrías complejas ligeras caracterizadas como formas estructurales y de monocascos.

PALABRAS CLAVE: Aluminio, refuerzo, propiedades mecánicas.



Extrinsic and intrinsic glass-ceramic composites

Jesús M. Rincón The Vitreous and Ceramics Lab/ Group, IETcc-CSIC, c/ Serrano Galvache 4, 28033-Madrid jrincon@ietcc.csic.es

ABSTRACT

Composite materials are a production field that reached already in the last century its full development in science, technology and market applications. At the starting of composites materials research, usually only those materials composed by a dispersed material into a continuous matrix were considered as "actual composites". However, this concept has evolution in more recent decades, due to the capability to precipitate into a matrix for internal thermal processing or phase transformations several heterogeneous shaped materials into several matrices and/or respectively. That is the case of the glasses and glass-ceramics composites.

Thus inside the "non-metal or inorganic composites", both glasses and glass-ceramics which have given rise to the fine or advanced ceramics, the "glass-ceramic composites" can be considered such as composites. To this respect, there are two ways for considering composites in this research: a). The extrinsic, more traditional composites, by embedding a phase into another phase or b) to promote the phase transformation into a glassy or vitreous phase for precipitate very small crystallites (even nanocrystals) into the glass, giving rise to an "intrinsic glass-ceramic composite".

Some of research carried out in last decades for the author in this type of "composites" are reviewed and discussed the possibilities for applications for these materials. In fact, this wide family of composites can be very useful for construction or for industrial applications. Even more, in recent years the "composite concept" for materials and for processes are emerging as one promising solution for using this technology for immobilize some radioactive wastes into composite glass-ceramic matrices with long term stability.

KEYWORDS: Cryogenic tank, thermosetting, manufacturing composite structures.



Estudio de la reciclabilidad de composites de fibra de vidrio fabricados por el proceso de polimerización in situ de la ε-caprolactama.

X. Molina¹, A. De la Calle¹, C. Elizetxea¹, M. Corcuera², A. Eceiza²

- 1. Área de estructuras y componentes en composite, División de Industria y Transporte, TECNALIA, Donostia San Sebastián, España.
- 2. Departamento de Ingeniería Química y Medio Ambiente, "Materiales + Tecnologías" Escuela Politécnica. Universidad País Vasco/Euskal Herriko Unibertsitatea. Donostia - San Sebastián, España.

RESUMEN

El objetivo de este trabajo ha sido el estudio de la reciclabilidad, de un compuesto termoplástico con fibra de vidrio, mediante métodos mecánicos y su posterior caracterización química de los materiales. El contenido del proyecto se enmarca en el ámbito de la tecnología CAPROCAST en la que Tecnalia lleva trabajando desde el año 2006. La tecnología CAPROCAST se basa en el proceso de polimerización aniónica de la poliamida 6 a partir de su monómero, la ɛ-caprolactama, que combinado con fibra de refuerzo, bien de vidrio o de carbono, permite la fabricación de componentes termoplásticos reforzados con fibra continua para aplicaciones del sector de la automoción. La tecnología CAPROCAST puede definirse como un proceso de RTM Termoplástico, en el que una única etapa, se obtiene una pieza de elevadas prestaciones mecánicas.

En Tecnalia se han desarrollado diferentes configuraciones de material APA6, en base a fibra de vidrio, que cumplen con los requisitos mecánicos impuestos por el sector de la automoción pero, además de estos requisitos, la entrada en vigor de la Directiva Europea 2000/53/CE (*End of life vehicles*), exige unos niveles de reciclabilidad que deben ser probados de manera cuantitativa.

Como resultado de este trabajo se presentan diversas comparativas de las propiedades mecánicas obtenidas, en las cuales se ha variado el porcentaje de fibra respecto a la poliamida 6.

El objetivo principal del proyecto consiste precisamente en estudiar y demostrar la reciclabilidad de composites de fibra de vidrio fabricados por el proceso de polimerización in situ de la ε-caprolactama.

PALABRAS CLAVE: Compuesto termoplástico, reciclabilidad, porcentaje de fibra.



Estudio del comportamiento elástico de material compuesto por láminas de material reciclado de neumáticos fuera de uso (NFU's)

J. E. Crespo Amorós, A. Nadal Gisbert, J. Segura Alcaraz, M. C. Puchades González

Universitat Politècnica de València (UPV). Escuela Politécnica Superior de Alcoy (EPSA), España. Grupo de investigación en Caracterización y Aplicaciones de Ecomateriales (GICAE).

RESUMEN

Es evidente la problemática ambiental que generan los neumáticos fuera de uso (NFU's) una vez finalizad su vida útil. En España en el año 2013 la reutilización se sitúa en el 12% respecto al total de neumáticos gestionados por las empresas dedicadas a la gestión de los NFU's, equivalente a unas 18.000 toneladas. Las principales técnicas de eliminación son el enterramiento sanitario y la incineración, aunque cada vez aparecen nuevos productos compuestos con éste tipo de residuos, pero son insuficientes para eliminar tal cantidad de residuo.

El objetivo de éste trabajo es analizar el comportamiento mecánico de un material compuesto por láminas de residuo procedente del triturado de neumático (fibra y caucho) elaborado por dos métodos de sinterizado diferentes, un método junto y otro separado por laminas previamente compactadas por separado. Además, en éste estudio se realizan laminados de diferentes espesores, diferente granulometría de partícula y con varias configuraciones de las capas que componen el laminado de fibra y caucho.

En los ensayos de tracción las probetas sinterizadas por compactación juntas presentan mayor valor del grado de elasticidad en su mayoría. Y por otro lado las probetas con mayor proporción de residuo son más elásticas, cosa que se podía predecir ya que la fibra no tiene la capacidad de oponer resistencia a la tracción.

PALABRAS CLAVE: Caucho, reciclado, laminados, propiedades mecánicas.



Pyrolytic graphite for composite thermal links

M.J. Aparicio¹, C. Samartin², M. Perellón³
1. Department of New Technologies,
2. Department of Manufacturing of Composite Structures
3. Department of Satellites Thermal Control AIRBUS DEFENCE & SPACE, SYSTEMS, SPAIN

ABSTRACT

The thermal control systems of satellites and optical instruments for space applications require the regulation of high gradients of temperature and high thermal stability. Thermal links are a key component in this system, acting as a thermal path that leads the heat from the thermally charged components to radiators and other parts. They are light weighted and have a high level of reliance, because, amongst other reasons, no powered moving pieces or moving fluids are involved.

Thermal links are used in various industries as a system to control temperature variation on electrical equipment. They can be made of copper or aluminium.

The poster summarizes the material properties and the product applications of a thermal link manufactured with pyrolytic graphite and its high mechanical performances.

PALABRAS CLAVE: Thermal links, Graphite, Thermal control.



Respuesta a impacto de un laminado fibra metal de matriz termoplástica fabricado por vía líquida

I. Ortiz de Mendibil, L. Aretxabaleta, J. Aurrekoetxea

Departamento de Mecánica y Producción Industrial, Escuela Politécnica Superior de Mondragon Unibertsitatea, Loramendi 4, Mondragon 20500 Gipuzkoa, España.

RESUMEN

La hibridación mediante el apilado alterno de finas láminas de metal y material compuesto ha demostrado ser una estrategia exitosa, generando gran interés en la industria aeronáutica. El producto de dicha hibridación, el laminado fibra metal (FML), presenta una gran tolerancia al daño por impacto y una larga vida a fatiga en comparación con sus constituyentes por separado, este efecto se ve acentuado en caso de empleo de una matriz termoplástica de mayor tenacidad. Sin embargo, el complicado proceso de fabricación de componentes de FML compromete su viabilidad y limita su aplicación. Las tecnologías de moldeo por vía líquida están adquiriendo gran importancia como alternativa competitiva al uso del autoclave, pero estas tecnologías todavía no pueden emplearse con matrices termoplásticas debido que la alta viscosidad impide una correcta impregnación. El uso de precursores cíclicos de baja viscosidad abre una oportunidad para el empleo del moldeo por vía líquida con matrices termoplásticas reactivas.

En el presente trabajo se ha desarrollado un método de fabricación de FML por vía líquida, utilizando una matriz de butilén tereftalato cíclico (CBT) que gracias a su baja viscosidad ha permitido la correcta impregnación de una preforma de material híbrido. A su vez se ha analizado la respuesta a impacto del laminado fibra-metal de matriz termoplástica y se ha comparado con otro FML de referencia con matriz termoendurecible, también fabricado por vía líquida, obteniendo como resultado una reducción del espesor del laminado en un 15% sin alterar la respuesta a impacto del componente

PALABRAS CLAVE: FML, vía líquida, termoplástico reactivo, impacto

