

Departamento de Ingeniería Mecánica



POLITECNICO
DI TORINO

**COMPORTAMIENTO A LA FATIGA DE MATERIALES COMPUESTOS
DE FIBRA DE VIDRIO Y POLIURETANO NANOESTRUCTURADO**

Alumno:
Alberto BELARDI

Tutor:
Doc. Leonel Matías
CHIACCHIARELLI

Tutor:
Ing. Raffaella SESANA *Cotutor:*
Ing. Nicolás Andrés OYARZÁBAL

Julio 2017

Resumen

Esta investigación tiene como principal propósito la caracterización, frente a cargas cíclicas, de materiales compuestos de matriz poliuretánica con diferentes concentraciones de nanosílice y el análisis de los diferentes modos de falla que muestran.

Se hizo una comparación entre diferentes laminados y para cada uno se utilizó un refuerzo de fibra de vidrio con una secuencia de laminado ($\pm 45^\circ$). En particular, se evaluó como cada concentración de nanosílice (0 %, 1 % y 2 % en peso) afectaba las propiedades de tracción y de fatiga del compuesto.

El proyecto se dividió básicamente en dos actividades: una de fabricación de los laminados y una de caracterización mecánica de las probetas.

Se fabricaron los laminados usando infusión asistida por vacío (VARI), realizando en total 8 placas rectangulares. De estas placas se cortaron probetas que fueron utilizadas para realizar experimentos de tracción estática así como de fatiga en estado tensión-tensión, con $R = 0,1$ y $f = 2$ Hz, replicando la metodología experimental de Khan *et al.*[1]. Se efectuaron ensayos de fatiga utilizando diferentes valores de sollicitación máxima, con el fin de poder definir las curvas de esperanza de vida (S-N). Los ensayos fueron controlados por tensión. A lo largo de este estudio se demostró como cada nivel de sollicitación influía sobre la vida a fatiga del material. Se reveló como estos parámetros están relacionados con el fenómeno de viscoelasticidad del poliuretano (PUR). Este mismo comportamiento del material se evaluó también en función de la frecuencia de carga. Asimismo se midió la degradación del modulo de las probetas en función del ciclado. Finalmente se estudiaron los mecanismos de falla mediante la observación de la propagación de la fisura utilizando microscopía óptica y electrónica.

Los resultados indicaron que el comportamiento a la fatiga de los laminados es fuertemente dependiente de las propiedades mecánicas de la matriz. Por el significativo carácter viscoelástico de ésta, se puede deducir que ocurrió una elevada transferencia de energía elástica durante los ensayos de fatiga. Esto se tradujo en elevados niveles de tensiones residuales durante el ensayo de fatiga. Bajo elevados niveles de carga, se llegó a la conclusión que sería conveniente controlar el ensayo por deformación en vez de por carga.

La nanoestructuración de la matriz implicó un aumento de la viscosidad así como la generación de un comportamiento tixotrópico durante el proceso de infusión. Por otro lado, se generaron cambios significativos en la iniciación y propagación de fisuras durante el ensayo. En particular permite un mejoramiento de la vida a fatiga sobre todo en la zona de bajas tensiones, es decir para alto número de ciclos.

Finalmente se utilizó la microscopía SEM como herramienta para definir el porcentaje en volumen de la fibra de vidrio y para la identificación de los diferentes mecanismos de falla (ruptura matriz, ruptura fibra y *debonding*).

Nomenclatura

El exceso de símbolos y abreviaciones utilizadas en diferentes libros y publicaciones hacen difícil la derivación de una lista completa de los mismos en el entorno de la vida a fatiga de materiales compuestos. Fue entonces necesario hacer un resumen de la nomenclatura utilizada a lo largo de esta investigación.

Una tabla, conteniendo todos los símbolos y abreviaciones básicas, se presenta abajo:

Lista de símbolos y abreviaciones

σ	Tensión
σ_{max}	Tensión máxima
σ_{min}	Tensión mínima
σ_a	Amplitud de tensiones
σ_m	Tensión media
ϕ	Porosidad
$\Delta\sigma$	Intervalo de tensiones
R	Índice de reversión
σ_r	Resistencia residual
ϵ	Deformación
ϵ_{max}	Deformación máxima
N	Número de ciclos
N_f	Número de ciclos a rotura
UTS	Resistencia a la rotura por tensión
f	Frecuencia de ensayo
E	Modulo elástico
E_1	Modulo elástico del primer tramo
E_2	Modulo elástico del segundo tramo
E_o	Modulo elástico original
E_r	Modulo elástico residual
D	Degradación del índice de fatiga
$GFRP$	Polímero reforzado en fibra de vidrio
DFM	Deslizamiento fibra matriz
VOC	Compuestos orgánicos volátiles
V_f	Fracción de fibra en volumen
A	Área transversal de la cavidad
K	Tensor simétrico de permeabilidad
L	Longitud del laminado
m	Pendiente
P	Presión
P_{atm}	Presión atmosférica
Q	Caudal volumétrico

t	Tiempo
t_{gel}	Tiempo de gelificación
t_{inf}	Tiempo de infusión
\vec{u}	Velocidad superficial del flujo
v	Velocidad
μ	Viscosidad newtoniana
T	Temperatura

Índice de figuras

1.	Influencia del tipo de matriz y de <i>lay-up</i>	1
2.	MW Enercon E126 turbina eólica. Altura de torre 135m, diámetro del rotor 126m.	2
3.	Oscilación sinusoidal de cargas	3
4.	Curva de Wöhler	4
5.	Comparación del comportamiento a la fatiga de diferentes materiales	5
6.	Modos de daño y fractura en un compuesto unidireccional sometido a un esfuerzo uniaxial. a) Dispersión del daño; b) Daño disperso antes del fallo; c) Propagación del daño a partir de una entalla inicial.	6
7.	Mecanismos de daño en compuestos. En orden: rotura de fibras, pandeo de fibra por esfuerzos de compresión, <i>debonding</i> , agrietamiento en la matriz, delaminación	7
8.	Degradación de rigidez y resistencia en función de cargas cíclicas	7
9.	Viscosidad RIMLINE SK 97010 y SUPRASEC 9702	9
10.	Arquitectura bidiagonal $\pm 45^\circ$	10
11.	Fibra de vidrio con arquitectura bidiagonal ($\pm 45^\circ$); Gramaje : 300 gr/m^2	11
12.	Microscopia TEM de nanopartículas de sílice <i>fumed</i>	12
13.	Mezcla de nanosílice (13a) y equipo para mezcla (13b)	12
14.	Esquema unifilar de los componentes	13
15.	Limpieza de la zona de trabajo (15a) y preforma (15b)	14
16.	Falta de impregnación en un laminado con nanosílice al 2% en peso	15
17.	Conexión de embudo y bomba de vacío	16
18.	Configuración con y sin trama de flujo	17
19.	Preparación de placa con doble malla de flujo a la entrada	18
20.	Aproximación de frente planar unidimensional	18
21.	Verdadera viscosidad y temperatura en función del tiempo de un sistema de RIMLINE y SUPRASEC mezclados a 25°C (21a) y 80°C (21b)	20
22.	Lineas para determinar avance del flujo	22
23.	Tiempo - distancia	23
24.	Dependencia lineal tiempo - distancia ²	23
25.	Relación lineal entre tiempo y distancia en función del porcentaje de nanosílice	24
26.	Medición del avance del frente planar	25
27.	Fresadora CNC	26
28.	Fresa para el corte de los laminados [Iscar Tools Argentina S.A.]	27
29.	Mecanizado de probetas	27
30.	Preparación de los <i>tabs</i>	28
31.	Máquina utilizada en el ensayo de tracción	29
32.	Ensayo de tracción : probetas y monitor	30
33.	Ensayo de fatiga : máquina y monitor.	30
34.	Método de área y de línea	32
35.	Imágen SEM para el PUR sin nanocarga	32
36.	Imágen SEM para el PUR + 1% nanocarga	33
37.	Imágen SEM para el PUR + 2% nanocarga	33

38.	Curva tensión-deformación en función del porcentaje de nanosílice	34
39.	Efecto de la nanosílice sobre el módulo E_1	35
40.	Efecto de la nanosílice sobre el módulo E_2	35
41.	Efecto de la nanosílice sobre el UTS	36
42.	Deformación máxima en función del contenido de nanosílice	36
43.	Comparación entre laminados PUR con 2 % en peso de nanosílice: criticidad en fase de infusión.	37
44.	Ruptura por tracción	37
45.	Diagrama %UTS-N para cada concentración	38
46.	Deformación frente elevado ciclo de sollicitación	39
47.	Curvatura de probeta después del ensayo de fatiga (PUR,70 % UTS)	40
48.	Diferente comportamiento viscoelástico de matriz epoxy y poliuretánica	40
49.	Comportamiento viscoelástico en función de la posición del cabezal.	41
50.	Análisis de repetibilidad del ensayo. Probetas de un mismo laminado cargadas al mismo porcentual presentan el mismo comportamiento viscoelástico.	41
51.	Análisis de repetibilidad del ensayo. Probetas de un mismo laminado cargadas al mismo porcentual con frecuencia diferente.	42
52.	Efecto viscoelástico en función de la frecuencia de ensayo.	42
53.	Degradación de E_1 para matriz poliuretánica sin nanocarga.	43
54.	Enfoque óptico con lupa 10X : superficie de probeta de PUR en diferentes ciclos.	44
55.	Probeta de PUR (1 %ns) a los 1400 ciclos.	44
56.	Probeta de PUR (2 %ns) al término del ensayo de fatiga (Cálculo E_1 residual).	44
57.	Degradación del índice de fatiga en función del porcentaje de nanosílice.	45
58.	PUR sin nanosílice , 58a y 58b : 60 %UTS, 58c y 58d : 80 %UTS,	46
59.	PUR con 1 % nanosílice , 59a y 59b : 60 %UTS, 59c y 59d : 80 %UTS,	47
60.	PUR con 2 % nanosílice , 60a y 60b : 60 %UTS, 60c y 60d : 80 %UTS,	48

Índice de cuadros

1.	Valores de R en función del tipo de carga	4
2.	Hoja técnica de PUR	9
3.	Hoja técnica de epoxy	9
4.	Características de nanosílice <i>fumed</i> y precipitada	11
5.	Datos físicos y geométricos para diferentes laminas de fibra de vidrio	21
6.	Cantidad teórica de resina necesaria	21
7.	Datos físicos y geométricos	22
8.	Datos físicos y geométricos para diferentes matrices poliméricas	24
9.	Permeabilidades mínimas y experimentales	25
10.	Relación de mezcla	28
11.	Resumen datos de tracción	34

Índice

1. Introducción	1
2. Fatiga en materiales compuestos	3
2.1. Descripción del fenómeno	3
2.2. Comportamiento frente a la fatiga de un material compuesto	6
2.3. Mecanismos de daño dinámico	7
3. Materiales	8
3.1. Matriz	8
3.1.1. Poliuretano	8
3.2. Material de refuerzo	9
3.2.1. Fibra de vidrio	10
3.3. Preparación del poliuretano nano estructurado	11
4. Manufactura	13
4.1. Proceso de fabricación	13
4.1.1. Preforma	13
4.1.2. Infusión asistida por vacío	15
4.1.3. Curado y desmolde	16
4.2. Modelo de flujo	16
4.2.1. Flujo planar unidimensional	17
4.3. Determinación cuantitativa de fibra y matriz	20
4.4. Determinación de la permeabilidad	21
5. Caracterización mecánica	26
5.1. Preparación de las probetas	26
5.1.1. Mecanizado	26
5.1.2. Preparación de los <i>tabs</i>	28
5.1.3. Postcurado	28
5.2. Ensayos de tracción	29
5.3. Ensayos de fatiga	30
6. Determinación de V_f	31
6.1. Método fotomicrográfico	31
7. Discusión de resultados	34
7.1. Propiedades de tracción	34
7.2. Vida a fatiga	38
7.3. Análisis de viscoelasticidad	39
7.3.1. Efecto de la frecuencia	41
7.3.2. Propiedades residuales	43
7.4. Degradación del índice de fatiga	44
7.5. Caracterización óptica	45
7.5.1. Análisis SEM	45

8. Conclusiones	49
Agradecimientos	50
Referencias	51

1. Introducción

En los últimos años se observó un rápido crecimiento en el desarrollo y en la aplicación de polímeros con refuerzo en fibra (*FRP*) y, a tal propósito, fue necesario entender mejor los parámetros mecánicos que controlan su integridad estructural.

Asimismo, los materiales compuestos se diseñan considerando su elevada resistencia a la fatiga. De hecho las curvas típicas de estos materiales son lineales, con vidas a la fatiga infinitas (Fig. 1).

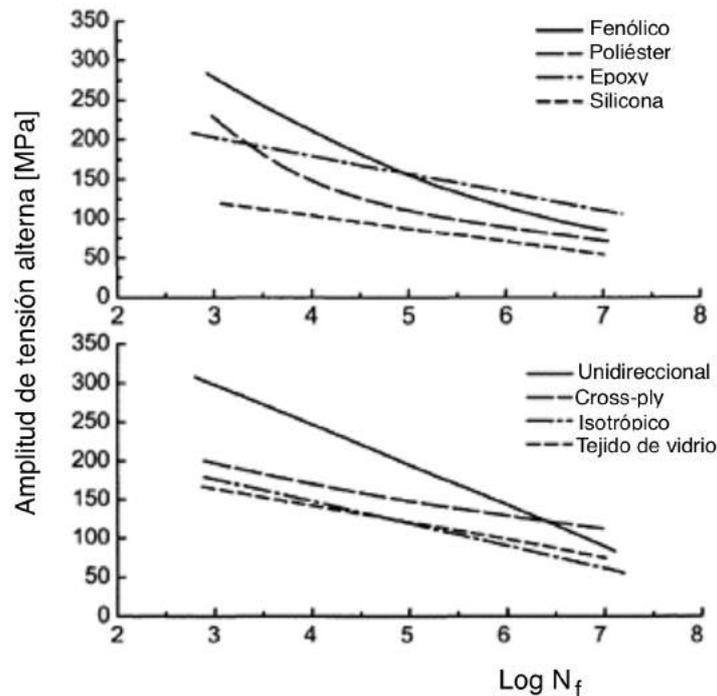


Figura 1: Influencia del tipo de matriz y de *lay-up*[2]

El poliuretano, en particular, pertenece a una de la clase de polímeros más versátil, dado que, en función de su reactivos iniciales, puede existir tanto como material termoestable así como termoplástico. Este tipo de resina se utiliza sobretodo para aplicaciones ingenieriles donde es necesario garantizar estructuras livianas. Asimismo presenta características muy versátiles como elevada resistencia al impacto, resistencia al desgarro, flexibilidad y elasticidad [3].

Los materiales compuestos de matriz poliuretánica suelen estar afectados, así como casi todos los materiales, por una marcada disminución de sus características mecánicas cuando son solicitados bajo cargas cíclicas.

Al principio, los métodos de ensayos utilizados para evaluar la vida a la fatiga en los compuestos eran los mismos que para los metales. La interpretación de los datos era realizada en base a las teorías de fractura de materiales isotrópicos.

Estudios más recientes detectaron como los comportamientos frente cargas cíclicas son

diferentes para los dos materiales [4]. Los metales, de hecho, fallan por la propagación de defectos internos que, con la utilización de herramientas de mecánica de la fractura, son fácilmente calculables. Por otro lado, los materiales compuestos presentan una estructura anisotrópica y heterogénea que les confiere un comportamiento mecánico no siempre de fácil análisis. Los compuestos de matriz polimérica, en la práctica, suelen manifestar dos fenómenos entre ellos consecutivos : una degradación de su rigidez seguida por una rotura de la pieza al cabo de un número de ciclos de aplicación de la carga.

En literatura se hicieron estudios en esta dirección pero todavía no definieron por completo el comportamiento de estos materiales frente a cargas cíclicas en el tiempo.

Debido a su extenso uso en el ámbito estructural surgió la necesidad de la siguiente investigación. El objetivo de la tesis, de hecho, es la utilización de matrices PUR en reemplazo de matrices epoxy. Una plausible aplicación podría ser en la fabricación de palas eólicas por infusión (Fig.2).

Asimismo se hizo un enfoque sobre las respuestas que las matrices poliuretánicas, sean estas hechas con o sin nanocarga, manifiestan al fenómeno de fatiga.



Figura 2: MW Enercon E126 turbina eólica. Altura de torre 135m, diámetro del rotor 126m.[5]

2. Fatiga en materiales compuestos

2.1. Descripción del fenómeno

Cuando un elemento mecánico está sometido a solicitaciones variables en el tiempo, se produce la falla a niveles de tensión inferiores a los obtenidos a través de pruebas estáticas. Ese comportamiento es universalmente conocido como fatiga del material.

La fatiga es una de las razones primarias de fractura en muchas aplicaciones estructurales y mecánicas sobre todo para materiales metálicos. Los materiales compuestos se utilizan, entre otros motivos, porque poseen una elevada resistencia a la fatiga.

En este trabajo se analizó la respuesta frente cargas cíclicas de materiales compuestos de matriz poliuretánica con refuerzo de fibra de vidrio. Estos materiales, cuando son cargados cíclicamente entre un valor máximo (σ_{max}) y mínimo (σ_{min}) de tensión (fig.3), muestran una degradación de sus propiedades mecánicas y estructurales que es el resultado de una acumulación del daño.

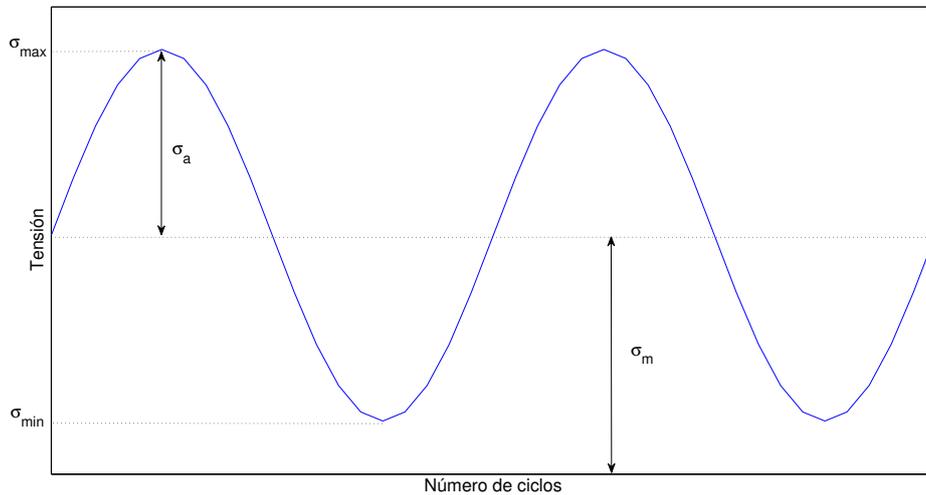


Figura 3: Oscilación sinusoidal de cargas

Para definir completamente un ciclo de carga de un material es necesario conocer los siguientes parámetros : σ_{max} , σ_{min} y el índice de reversión, R . Definiendo el mismo como :

$$R = \frac{\sigma_{min}}{\sigma_{max}} \quad (1)$$

En función de los diferentes valores que puede obtener R , se define cualitativamente el tipo de carga variable (Cuadro 1).

Valores	Tipo de carga
$[-\infty; 0]$	tracción-compresión (T-C)
$[-1]$	simétricamente oscilante
$[0;1]$	tracción (T-T)
$[1; +\infty]$	compresión (C-C)
$[1]$	tracción o compresión estacionaria

Cuadro 1: Valores de R en función del tipo de carga

Igualmente, es importante definir la frecuencia de ensayo así como la forma de la evolución temporal del ciclo.

En lugar de utilizar σ_{max} y σ_{min} , se podría describir la evolución temporal utilizando la amplitud de tensiones (σ_a) y la tensión media (σ_m), considerando :

$$\sigma_a = \frac{\sigma_{max} - \sigma_{min}}{2} \quad (2)$$

$$\sigma_m = \frac{\sigma_{max} + \sigma_{min}}{2} \quad (3)$$

Una vez definidos estos parámetros, es oportuno utilizar uno de los modelos desarrollados en literatura que permite una buena aproximación de la vida a fatiga del material. Antes del desarrollo de la mecánica de la fractura y su uso para la evaluación de la vida a fatiga como problema de propagación de defecto, la única herramienta disponible sobre el comportamiento a fatiga era la curva, $\sigma_a - \log(N)$.

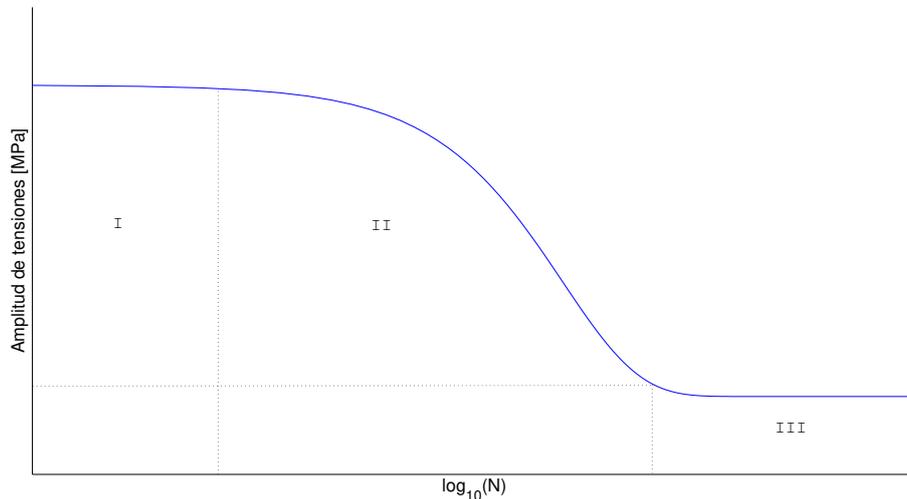


Figura 4: Curva de Wöhler

Este diagrama semi-logarítmico (Fig.4), desarrollado por Wöhler en el año 1860, permite de predecir la vida a fatiga en términos de resultados experimentales. Se suele repre-

sentar la tensión cíclica de amplitud constante, normalmente en función de la sollicitación máxima, que causa la ruptura en un número de ciclos dado (N_f).

Cada ensayo de fatiga permite de identificar un punto sobre la curva. Por eso, para lograr una buena predicción de la vida del material, sería necesario hacer un número de pruebas lo más elevado posible.

El objetivo, en fase de diseño, es definir una tensión para que la pieza pueda trabajar bien sin fallar. Tomando como ejemplo la figura 4, se identifican tres zonas de trabajo a ciclos respectivamente crecientes. En la zona I, la ruptura ocurre a bajo número de ciclos por grandes esfuerzos y deformaciones. La zona II representa la zona de resistencia límite. La zona III se suele definir como el límite de fatiga, es decir, el nivel de tensión debajo del cual el material no llega a fallar. Esto, en general, es lo que pasa para materiales isotrópicos.

En materiales compuestos el número de ciclos para llegar a esta zona es tan elevado que prácticamente no existen experimentos realizados en esta zona, por lo tanto se desconoce si existe un límite a fatiga (Fig 5). Asimismo, a diferencia de los metales en los cuales ocurre deformación plástica, los materiales compuestos presentan el fenómeno de acumulación de daño.

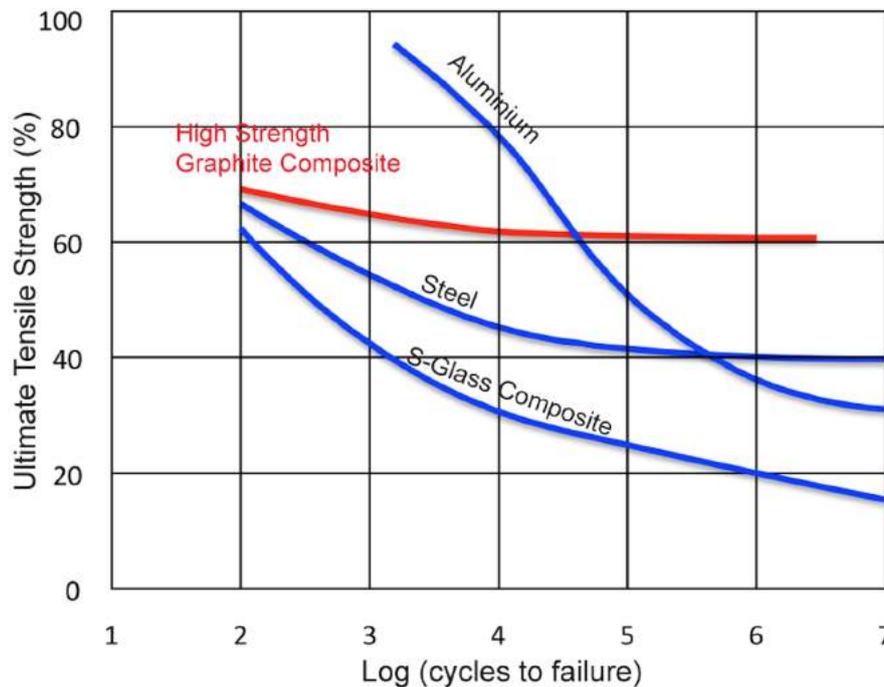


Figura 5: Comparación del comportamiento a la fatiga de diferentes materiales [6]

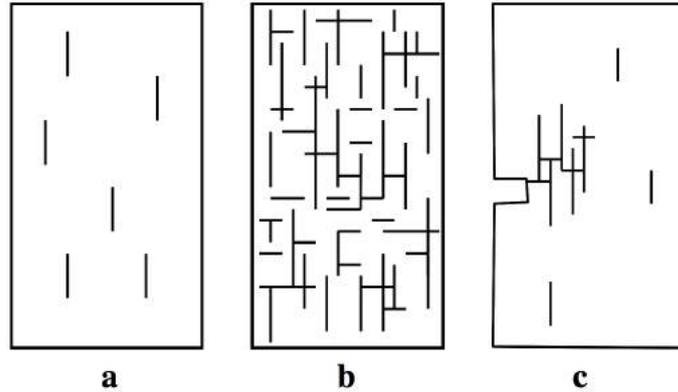


Figura 6: Modos de daño y fractura en un compuesto unidireccional sometido a un esfuerzo uniaxial. a) Dispersión del daño; b) Daño disperso antes del fallo; c) Propagación del daño a partir de una entalla inicial. [7]

2.2. Comportamiento frente a la fatiga de un material compuesto

La naturaleza anisotrópica de los materiales compuestos reforzados con fibra hace su caracterización una tarea compleja. En general, los compuestos manifiestan diferentes propiedades bajo tensión o compresión, sean estas estáticas o variables en el tiempo. El manejo de los diferentes parámetros que afectan las propiedades del material, como velocidad de carga, temperatura, humedad, nivel de carga y frecuencia de ensayo, necesitan un atenta evaluación para simular una aplicación específica.

En el caso particular de *GFRP*, las curvas ($\sigma - \log N_f$) no siempre son lineales. Este comportamiento se debe a dos factores :

- La resistencia a tracción es función de la velocidad de deformación y de la temperatura
- En ciclos donde se logran grandes deformaciones (ϵ) hay un significativo aumento de la temperatura como resultado de un calentamiento por histéresis que no es fácilmente disipado debido a la naturaleza no conductora del material. Este efecto es muy crítico, dado que va a incrementar la energía por unidad de volumen que se va a almacenar a lo largo del ensayo (ecuación 4).

$$\frac{W}{V} = \int_0^{\epsilon_r} \sigma d\epsilon \quad (4)$$

En otras palabras aparece un aumento de temperatura causado por calentamiento debido al comportamiento viscoelástico de la matriz de un material compuesto. Asimismo es importante aclarar que los compuestos reforzados con fibra de carbono no sufren este comportamiento.

Estos efectos fueron demostrados por Sims y Gladman [8].

2.3. Mecanismos de daño dinámico

El comportamiento mecánico de los materiales compuestos es influenciado por varios parámetros. La homogeneidad y la calidad del proceso de manufactura son fundamentales para la integridad estructural del material. Defectos intrínsecos como ondulamiento superficial, desalineación de las fibras y poros pueden fácilmente introducirse en el proceso de fabricación y constituyen puntos de potencial iniciación de daño. El rápido crecimiento de la imperfección, y la unión de diferentes mecanismos de daño que van apareciendo, a lo largo del tiempo, en distintos puntos del material, pueden producir la falla del material. Los mecanismos de rotura típicos se muestran en fig.7.

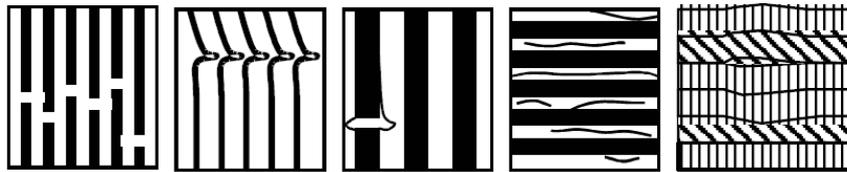


Figura 7: Mecanismos de daño en compuestos. En orden: rotura de fibras, pandeo de fibra por esfuerzos de compresión, *debonding*, agrietamiento en la matriz, delaminación [9]

La coalescencia de estos daños o roturas locales provoca la degradación de las propiedades mecánicas globales. El nivel de daño en materiales compuestos de matriz polimérica se puede detectar a través de la degradación de la resistencia o de la rigidez residual [10].

En muchos casos, la falla es progresiva y predecible. Una teoría basada sobre la degradación residual de la rigidez asume que el daño está acumulado en el compuesto y el material falla cuando esta rigidez disminuye hasta el máximo nivel de sollicitación cíclica (fig.8). Aunque haya una pérdida relevante de la rigidez, la resistencia sigue siendo alta. En otras palabras, el material compuesto no pierde capacidad portante.

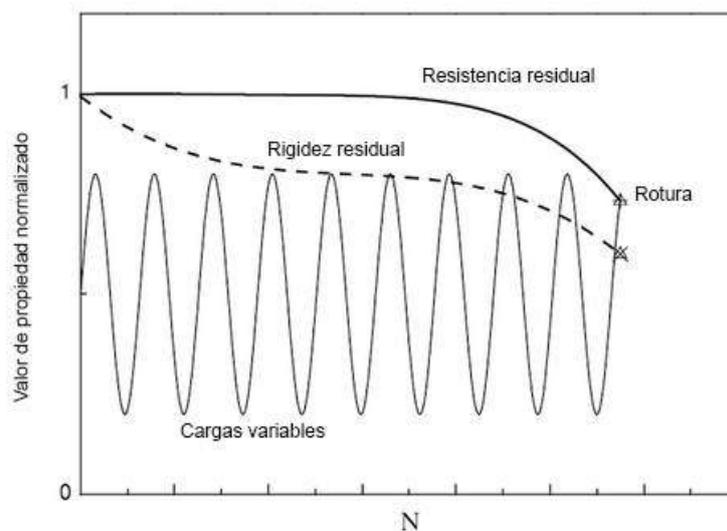


Figura 8: Degradación de rigidez y resistencia en función de cargas cíclicas [5]

3. Materiales

3.1. Matriz

La matriz, a nivel estructural, se ocupa principalmente de dos tareas : sostener el refuerzo y mantener la integridad del compuesto. Además, debe poder distribuir las sollicitaciones entre las fibras, dando capacidad al compuesto de resistir cargas en diferentes direcciones. Esto se debe al hecho de que las fibras, por sí solas, sólo son capaces de soportar tensiones de tracción.

Cumple también un rol de protección, dado que defiende al refuerzo del ataque de agentes químicos o ambientales y, por eso, su presencia es fundamental para mejorar la tenacidad del material. Si las fibras estuvieran en contacto, las grietas crecerían más fácilmente, por lo que el material sería frágil [11].

En el caso de matrices poliméricas que suelen tener una baja densidad, se obtiene un elemento de bajo peso de optima aplicación estructural.

3.1.1. Poliuretano

Como se mencionó anteriormente, el poliuretano pertenece a una de la familia de polímeros más versátil gracias a las propiedades químicas que presentan su reactivos: polioli e isocianato.

Esta resina, cuando es utilizada como matriz para GFRP, suele presentar excelentes propiedades mecánicas. De hecho, tiene la característica de ser muy reactiva y, al mismo tiempo, puede formar enlaces muy fuertes con las fibras.

Utilizada como resina para infusión, el PUR presenta baja viscosidad. (fig.9).

Chiou y Schoen demostraron como el poliuretano manifiesta características muy versátiles como elevada resistencia a la absorción de humedad, resistencia al desgarro, excelente absorción de impactos, flexibilidad y elasticidad [3].

En esta investigación se utilizó una mezcla de polioli *RIMLINE SK 97010* e isocianato *SURPRASEC 9702 MDI*. Esta resina garantiza buenas características de mojado y no emite compuestos orgánicos volátiles (VOC). Debido a su buena resistencia y durabilidad, se suelen utilizar en ámbitos estructurales.

El isocianato es muy reactivo, sobre todo con agua o humedad. Al reaccionar con agua, el isocianato emite dióxido de carbono y aminas. Los gases emitidos pueden llegar a formar parte de la estructura del material como poros. Por ende, es muy importante desgasar los componentes polioli e isocianato antes de mezclarlos para realizar la infusión.

El tratamiento de desgasado se hizo en el dispersor desgasando por separado los componentes polioli e isocianato a 30 mbar a una temperatura de 40°C y agitando los componentes a 3000 RPM por un total de 40 minutos cada uno.

Sus características principales se resumen en el cuadro 3. Se hizo también una comparación con la resina epoxy utilizada en la investigación de Khan *et al.* [1].

Apariencia	Líquido ligeramente opaco
Gravedad específica (25°C)	1.10
Viscosidad del Polioli (25°C, cP)	400-500
Relación de mezcla <i>Isocianato : Polioli</i>	0.87:1 (en peso) 1.0 : 1.0 (en volumen)
Viscosidad inicial mezclada con SUPRASEC 9702 (25°C, cP)	325-375

Cuadro 2: Hoja técnica de PUR

Apariencia	Amarillo pálido
Gravedad específica (25°C)	1.16
Viscosidad de la epoxy (25°C, P)	110-150
Relación de mezcla <i>Epoxy : 1,3-fenylenedi- amina</i>	100:14.5

Cuadro 3: Hoja técnica de epoxy

En figura 9 se muestran los comportamientos hiperbólicos que presentan los reactivos del poliuretano.

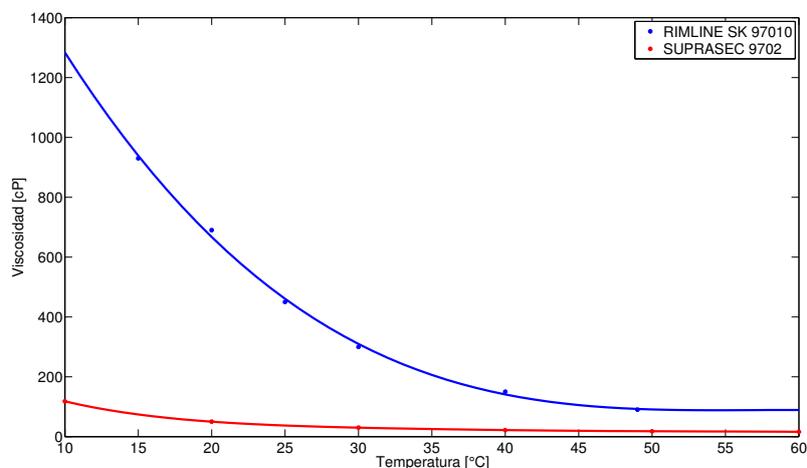


Figura 9: Viscosidad RIMLINE SK 97010 y SUPRASEC 9702

3.2. Material de refuerzo

La arquitectura de la fibra en materiales compuestos define el rendimiento de la estructura y, al mismo tiempo, es un factor determinante en el control del crecimiento del daño. Por eso, una adecuada elección de la fibra puede influenciar la integridad estructural del material en uso.

En definitiva, si por un lado es fundamental definir la orientación de las fibras, por el otro

es importante establecer el contenido de fibra. El mismo se define como la relación entre volumen total de fibra y volumen de los compuestos.

Dado que en esta investigación era importante hacer un enfoque sobre el comportamiento de la matriz poliuretánica, se utilizó una arquitectura bidiagonal $\pm 45^\circ$ (figura 10). De hecho el modulo axial (E_1) para un laminado con esta disposición de fibras es a matriz dominante, es decir que es función sobre todo del modulo de corte *in-plane* de la lamina [12].

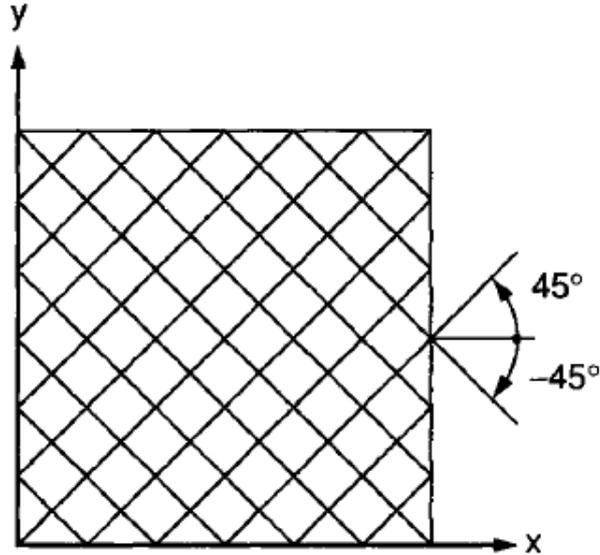


Figura 10: Arquitectura bidiagonal $\pm 45^\circ$ [12]

3.2.1. Fibra de vidrio

Las fibras de vidrio están compuestas por filamentos individuales, unidos juntos con un aglutinante químico. Su ventaja es que aporta una resistencia mayor al creep que las matrices de materiales orgánicos, pero sufren de una pérdida de fuerza con el tiempo cuando están cargadas, bajo carga crítica. Este efecto, llamado fatiga estática, se debe al crecimiento de pequeños defectos hasta una longitud por la cual la propagación llega a romper el material. Cambiando la composición química de la fibra de vidrio, se puede mejorar la resistencia a este tipo de fatiga del material. Las conclusiones del estudio de *Mandell et al.* [13], fueron que la ruptura de las fibras de vidrio se debía a la fatiga estática. En el caso del presente estudio, no se debería ver fatiga estática, porque es un fenómeno exclusivo del refuerzo, y no del material compuesto en su totalidad.

En el caso particular de esta investigación se utilizó una arquitectura de fibra bidiagonal.

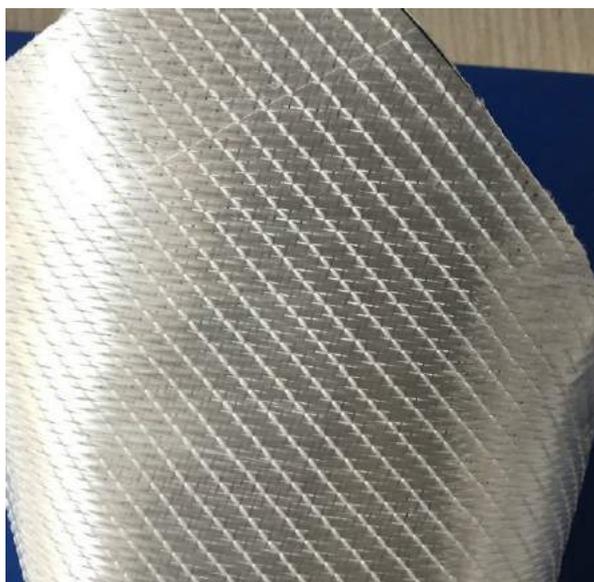


Figura 11: Fibra de vidrio con arquitectura bidiagonal ($\pm 45^\circ$); Gramaje : 300 gr/m^2

3.3. Preparación del poliuretano nano estructurado

La idea para el siguiente estudio, fue analizar como el agregado de nanopartículas influía sobre las propiedades del poliuretano.

En particular se evaluó el efecto de la nanosílice, SiO_2 , *Aerosil R8200 de Evonik*. Esta sílice es de tipo *fumed*. Abajo se muestra una tabla (4) que resume las diferencias entre una nanosílice de tipo *fumed* y una precipitada.

	Fumed	Precipitada
Tamaño	<i>nm</i>	μm
Contenido en impurezas	Muy bajo	Más alto
Aplicaciones	Agente de refuerzo, revestimiento, espesante de resina.	Goma, espesante de resina agente de fricción.
Fabricación	Fusión de sílice amorfa vía una flama	Precipitación de sales de sílice
Propiedades	Poroso	No poroso

Cuadro 4: Características de nanosílice *fumed* y precipitada

En la figura 12, se puede ver como se aglomeran las nanopartículas.

El proceso de mezcla se dividió en dos tareas.

Primero, fue necesario adicionar gradualmente la nanosílice en el polioliol (Fig.13a). Esta operación fue posible gracias al uso de una balanza analítica digital.

Además, la añadidura manual de SiO_2 no permite una buena dispersión de las nanopartículas en la matriz. Para resolver este aspecto crítico se efectuó un tratamiento

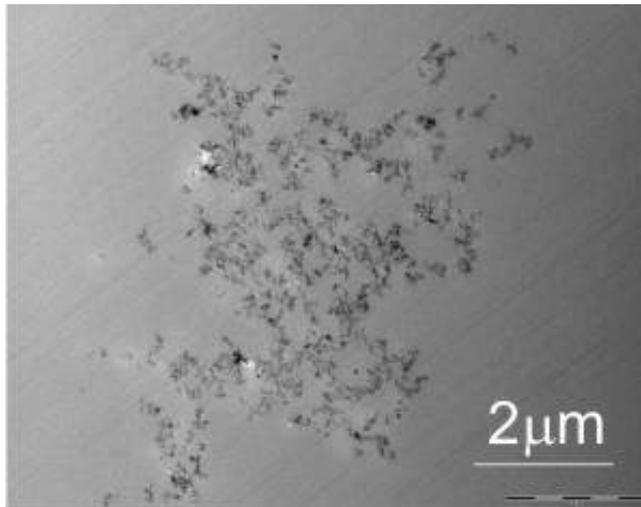


Figura 12: Microscopia TEM de nanopartículas de sílice *fumed* [14]

particular a través del equipo mostrado en fig.13b. Se efectuó un proceso de dispersión con un dispositivo de alta velocidad de corte, usando discos tipo Cowles y realizando ciclos de 10 minutos a 10000 rpm. Al mismo tiempo, a través de una bomba de vacío conectada al dispersor, se garantiza un vacío de 40 mbar a 30 °C.

Luego se procedió con la segunda tarea de mezcla, garantizar un tratamiento de desgasificación al otro componente del PUR, es decir el isocianato. Estos tratamientos son necesarios porque eventuales partículas de aire podrían afectar la calidad de la matriz final, y porque el isocianato reacciona con el agua o la humedad del medio, generando CO_2 .



(a)



(b)

Figura 13: Mezcla de nanosílice (13a) y equipo para mezcla (13b)

4. Manufactura

El objetivo en fase de fabricación fue realizar por lo menos dos paneles de matriz poliuretano reforzado con fibra de vidrio para cada porcentaje de nanosílice (0 %, 1 % y 2 % en peso). La necesidad de realizar más de un laminado se debe a la restricción, en términos de dimensiones máximas logrables, que presenta la resina poliuretánica. Esta limitación se debe al tiempo de gelificación que caracteriza esta matriz particular. De hecho, utilizando un solo canal de entrada de resina no sería posible fabricar una lamina de gran tamaño (a diferencia de lo que pasa para una matriz epoxy). Esta restricción se podría solucionar utilizando diferentes entradas de resina a lo largo de la placa. En contra, tendríamos una complicación en el modelo que describe el fenómeno.

En las infusiones que se hicieron en este trabajo se utilizó siempre una sola puerta de entrada y, por simplicidad, se utilizó siempre la aproximación de flujo unidimensional rectilíneo.

Antes de proceder con las infusiones fue necesario establecer la cantidad de resina necesaria. Se hizo la hipótesis siguiente : 50 % PUR y 50 % refuerzo (Sec 4.1). Una vez determinados los pesos de cada material se pasó a la fabricación. Para la realización de cada lamina se utilizó la metodología de infusión de resina asistida por vacío (VARI, por sus siglas en inglés).

En los párrafos que siguen, para una comprensión mas profunda del fenómeno, se detallan las consideraciones necesarias para la fabricación de las placas.

4.1. Proceso de fabricación

La infusión por vacío (VARI) es una técnica de fabricación de materiales compuestos poliméricos reforzados con fibra. El proceso consiste en la impregnación de una pre-forma de fibra seca con una resina termo-estable de baja viscosidad a través de una diferencia de presiones, que se realiza artificialmente mediante una bomba de vacío. Salen del laminados dos mangueras, una sirve para la entrada de la resina y la otra para crear el vacío adentro de la pre-forma (fig.14).

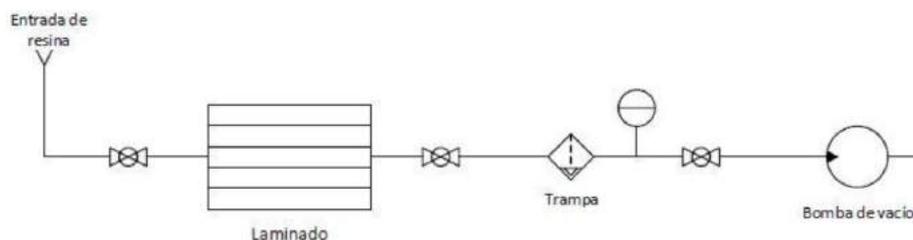


Figura 14: Esquema unifilar de los componentes

4.1.1. Preforma

El primer paso fue la delimitación de la zona de trabajo sobre una placa de aluminio. La geometría utilizada fue del tipo rectangular y se utilizaron diferentes medidas en función

del tiempo de gelificación de la resina con los diferentes porcentajes de nanosílice. Fue necesario limpiar bien la placa con amolladora Fig.15a y acetona, para evitar que quedaran impurezas en la superficie del laminado.

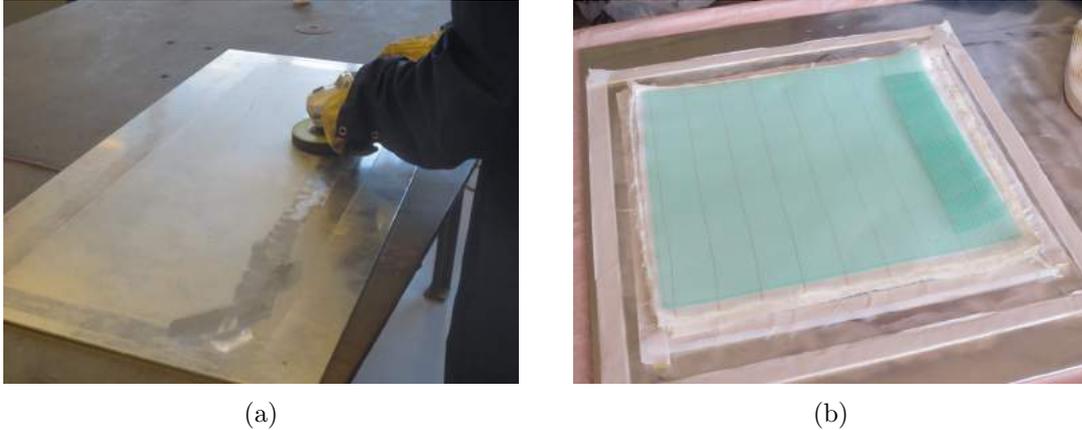


Figura 15: Limpieza de la zona de trabajo (15a) y preforma (15b)

Una vez limpia la zona de trabajo, se procedió al sellado con una cinta de butilo. Fue fundamental disponer el pegamento gradualmente, desplazando el dedo hacia delante y presionando la masilla a la placa para evitar fugas de vacío. De esa forma, conseguimos una adhesión perfecta de la masilla a la superficie de trabajo. Luego se aplicó una cera desmoldante con un trapo seco, para facilitar el desmolde entre laminado y placa. Luego, se pasó a cortar todos los tejidos necesarios para la fabricación del laminado :

- (I) Fibra de vidrio : se cortaron 4 capas para lograr un espesor del laminado igual a $2mm$ (Sec. 4.3). El refuerzo de fibra fue lo primero que se colocó en el molde.
- (II) Peel ply : se colocó encima de los tejidos de fibra de vidrio. Sirve, en la fase de desmolde, como separador entre la malla de flujo y el laminado. Dado que se puede “pelar” no se engancha la malla de distribución al laminado y además ofrece un acabado rugoso.
- (III) Malla de flujo : es un medio de distribución de resina que se dispone justo encima del peel ply y que dado su buena permeabilidad permite una rápida distribución del fluido a lo largo de toda la pieza [15b].

A tal propósito es importante hacer una consideración sobre este material. Si por un lado la trama de flujo sirve para acelerar el flujo en la dirección x , por el otro, genera que la placa se impregne por las ‘pérdidas’ en la dirección z del laminado.

Este fenómeno fue la causa principal de algunos problemas de impregnación que se tuvieron (Fig. 16). Fue entonces necesario repetir el proceso de infusión. Se pudo solucionar el problema reduciendo las dimensiones de la placa.

- (IV) Bolsa de vacío : es una lámina de material plástico y flexible, que sirve para confinar el área donde se requiere hacer el vacío. Fue necesario hacer un corte de un tamaño



Figura 16: Falta de impregnación en un laminado con nanosílice al 2% en peso

más grande que el que se hizo para los tejidos anteriores. De hecho, se debe evitar que la misma se tense, aspecto que puede generar agujeros en la malla. Además, la geometría no regular del borde del laminado implica que sea necesario que la bolsa sea de mayor tamaño. Asimismo, debe alcanzar para toda la pieza, para poder transmitir presión sobre toda la superficie.

Al mismo tiempo, se dispusieron, a los dos lados, los canalizadores y los conectores de la bomba de vacío que salían fuera del sellado. Fue ciertamente difícil envolver estos componentes con la masilla por sus formas agudas en contacto con el molde y fue imprescindible reforzar esas zonas.

4.1.2. Infusión asistida por vacío

Esta fue la fase más crítica de todo el proceso, porque era indispensable asegurar que el nivel de vacío fuese constante. Esta condición es fundamental para lograr una buena compactación de los tejidos.

La bomba de vacío es la máquina encargada de producir este efecto. Suele ser incorporada junto a una trampa de resina para evitar que la misma se introduzca en la bomba. La disposición en conjunto de estos dispositivos se ve en figura 17.

Una vez logrado el vacío en molde, se verificó que no hubiesen pérdidas de aire. Normalmente se apagaba la bomba y se esperaban algunos minutos para ver si se modificaba la compactación del molde.

Luego se procedió con la infusión.

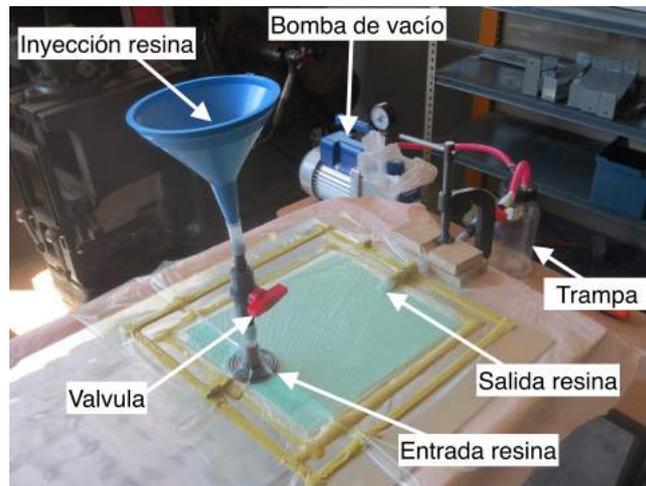


Figura 17: Conexión de embudo y bomba de vacío

El gradiente de presión, generado a través de la bomba de vacío, fuerza el fluido a moverse por el interior de la cavidad de la preforma, logrando así un fenómeno de avance gradual. En esta etapa fue importante el control sobre el tiempo de impregnación del tejido, no permitiendo que éste se hiciera demasiado rápido (creación de porosidad) ni demasiado lento (provocando un curado que impediría el avance de la resina en la preforma). Es por eso que la viscosidad del polímero limita la aplicación de este método de fabricación de materiales compuestos a polímeros termoestables de baja viscosidad, para que durante el proceso de inyección todo el volumen del refuerzo seco sea completamente impregnado sin la necesidad de utilizar altas presiones a la entrada. Consideraciones sobre la viscosidad de PUR se comentan en la Sec. 4.2.1.

4.1.3. Curado y desmolde

Terminada la infusión de la resina, se tuvo que esperar un tiempo para que el material empezara a curar. Durante el proceso de curado, la resina se transforma pasando de ser un material de bajo peso molecular a ser un sistema polimérico con alto grado de entrecruzamiento, y son estas cadenas entrecruzadas las que confieren las características de rigidez y resistencia [15]. Este tiempo, en general, es dado en la hoja técnica de la resina. Una vez que la resina pasó a estar en estado de curado completo se procedió con el desmolde. Los materiales estaban muy adheridos a la pieza, así que fue necesario utilizar un espátula.

4.2. Modelo de flujo

Para una correcta fabricación de los laminados es necesario, en una fase preliminar, definir un modelo matemático que permita de evaluar completamente las variables físicas y geométricas del sistema.

El flujo de resina en un tejido de fibra se suele considerar equivalente al de un fluido incompresible a través de un medio poroso. Utilizando esta hipótesis, es posible describir

el problema combinando la ecuación de Darcy con la de conservación de masa. Esta última ecuación, para un fluido en tres dimensiones, se define como:

$$\nabla \cdot \vec{u} = 0 \quad (5)$$

Donde \vec{u} es la velocidad superficial del fluido.

También es posible introducir la ecuación de Darcy como sigue:

$$\vec{u} = -\frac{1}{\phi\mu}[K]\nabla P \quad (6)$$

en la cual ∇P es el gradiente de presión, μ la viscosidad newtoniana, ϕ la porosidad y $[K]$ es el tensor simétrico de permeabilidad de dimensión 3×3 .

Las componentes superficiales de velocidad están entonces relacionadas con el gradiente de presión. En general se aplica a fluidos newtonianos, considerando despreciables los efectos de inercia y de gravedad. El conjunto de estas dos ecuaciones permite de obtener una ecuación diferencial del campo de presiones a lo largo del dominio saturado de resina. Resolviendo el problema se obtienen las velocidades del fluido así como el campo de presión (Ref. [16]).

4.2.1. Flujo planar unidimensional

Dado que los laminados fabricados son prismas rectangulares se puede, con buena aproximación, considerar que el flujo es plano unidimensional. Para confirmar esta simplificación matemática, fue necesario generar una zona de baja permeabilidad (K).

Antes de proceder con el desarrollo de las ecuaciones que describen el flujo plano unidimensional, es importante aclarar que siempre fue necesario utilizar una malla de flujo.

Este material permite generar una zona de alta permeabilidad (K), que es necesaria dado el tiempo reducido de gelificación que caracteriza la resina poliuretánica.

Configuraciones sin trama de flujo, si bien por un lado permiten lograr una permeabilidad más elevada, por el otro no garantizan una impregnación completa del molde.

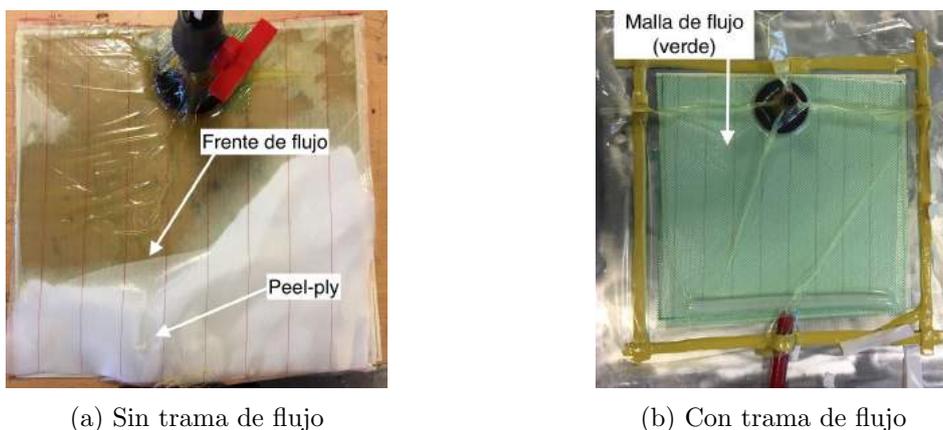


Figura 18: Configuración con y sin trama de flujo

En el caso particular de frente planar, se solucionó el problema disponiendo de dos capas de trama de flujo en la zona de inyección de resina (Fig 19).

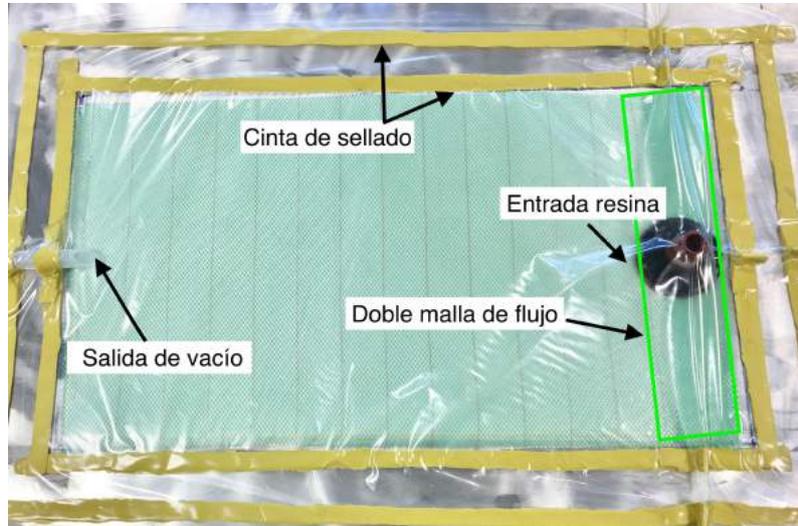


Figura 19: Preparación de placa con doble malla de flujo a la entrada

Abajo se desarrollan las etapas para llegar a definir las propiedades físicas principales: campo de presión, velocidad del fluido y tiempo de infusión. La resolución de las ecuaciones 5 y 6 llega a ser más sencilla.

En esta investigación se hicieron dos aproximaciones sobre las propiedades físicas del sistema. Primero, se consideró un flujo de tipo isotérmico, es decir que se despreció el cambio de temperatura, aunque lo haya por la reacción exotérmica de la resina. Por otro lado se aproximó un gradiente de viscosidad nulo a lo largo de todo el frente planar. A través de estas hipótesis es posible obtener una solución analítica del campo de presiones.

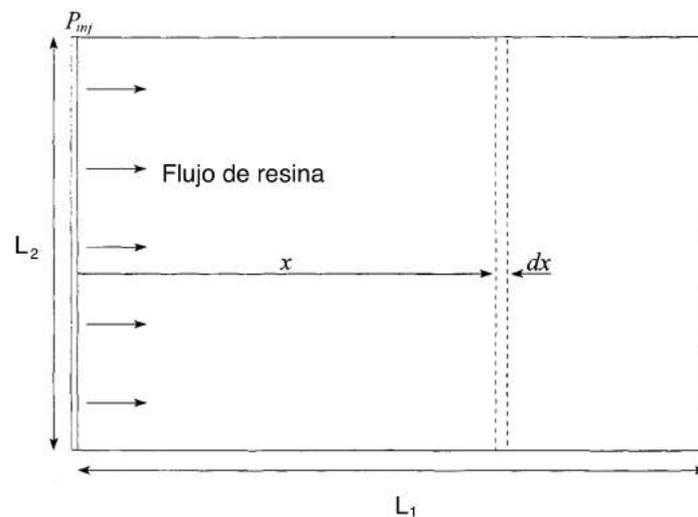


Figura 20: Aproximación de frente planar unidimensional [16]

Si el flujo es rectilíneo (es decir que las velocidades del fluido en las direcciones y y z son cero), la formulación de Darcy se reduce a la siguiente expresión :

$$u_x = \frac{Q_x}{A} = \frac{K}{\phi\mu} \frac{dP}{dx} \quad (7)$$

donde A es el área transversal de la cavidad, que es constante en este caso. Esta relación lineal entre la velocidad y el gradiente de presión, solo se verifica cuando uno de los dos valores es pequeño [17]. Una consideración análoga se puede hacer para la ecuación de conservación de la masa :

$$\frac{du_x}{dx} = 0 \quad (8)$$

Combinando 7 y 8, se obtiene la siguiente ecuación diferencial :

$$\frac{d}{dx} \left(\frac{K}{\mu} \frac{dP}{dx} \right) = 0 \quad (9)$$

Si la permeabilidad de las fibras [K] y la viscosidad de la resina [μ] son constantes en el molde, la ecuación describirá un campo de presión lineal entre la puerta de entrada y el frente de flujo.

La distribución de la presión será del tipo :

$$P = P_{inj} \left(1 - \frac{x}{x_{ff}} \right) \quad (10)$$

Donde x_{ff} es la posición del frente de flujo y P_{inj} es la presión a la entrada. Debido a que la resina se inyecta a presión atmosférica ($P_{inj}=P_{atm}$), se desprecian cambios de presión por la altura de inyección relativa con el plano de flujo planar.

Para obtener una solución macroscópica de la velocidad del fluido se puede substituir la expresión anterior en 7 :

$$v_x = \frac{K P_{atm}}{\phi\mu x_{ff}} \quad (11)$$

v_x es inversamente proporcional a la distancia del punto de inyección con respecto al frente de resina. A medida que el frente planar avanza, la velocidad disminuye proporcionalmente.. Además, si P_{inj} es constante, se puede calcular el tiempo necesario para llegar al final del laminado. Separando los términos e integrando:

$$\int_0^{t_{inf}} dt = \int_0^L \frac{\phi\mu}{2K P_{atm}} x dx \quad (12)$$

se obtiene:

$$t_{inf} = \frac{\phi\mu}{2K P_{atm}} L^2 \quad (13)$$

Donde L es la longitud del laminado. Las ecuaciones anteriores son necesarias para determinar las medidas máximas del laminado que se podría fabricar. En la fase de diseño, de hecho, es necesario tener en cuenta restricción del tiempo de gelificación:

$$t_{gel} \geq \frac{\phi\mu}{2K_{min}P_{atm}} L^2 \quad (14)$$

Se debe verificar que el tiempo de infusión será inferior al tiempo de gelificación para garantizar que la resina alcance toda la pieza.

Los tiempos de gel son, evidentemente, los tiempos a los cuales ocurre la gelificación: un líquido viscoso se transforma en gel elástico de forma repentina e irreversible. Esta transición ocurre aun a conversión específica y a un tiempo determinado. En el caso particular de resinas poliuretánicas este valor suele ser muy bajo.

Además se hizo una aproximación sobre la viscosidad. De hecho se consideró una viscosidad constante durante toda la progresión del frente planar. En las figuras 21a y 21b se muestra la verdadera función de la viscosidad en función del tiempo.

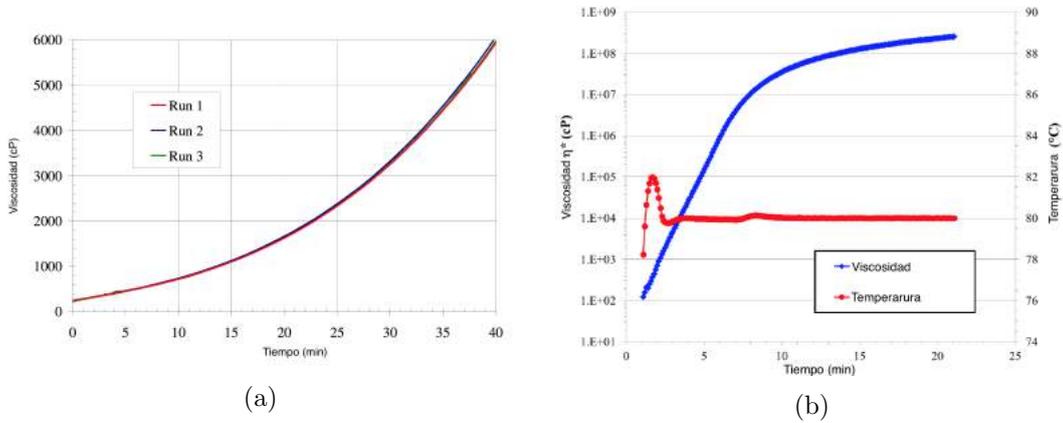


Figura 21: Verdadera viscosidad y temperatura en función del tiempo de un sistema de *RIMLINE* y *SUPRASEC* mezclados a 25°C (21a) y 80°C (21b) [18]

Antes de terminar, es importante mencionar que el isocianato es muy reactivo, sobre todo con agua o humedad. Al reaccionar con agua, el isocianato emite dióxido de carbono y aminas. Los gases emitidos pueden llegar a formar parte de la estructura del material como poros. Por ende, es muy importante desgasar los componentes polioli e isocianato antes de mezclarlos para realizar la infusión. El tratamiento de desgasado se hizo en el dispersor desgasando por separado los componentes polioli e isocianato a 30 mbar a una temperatura de 40°C y agitando los componentes a 3000 rpm por un total de 40 minutos.

4.3. Determinación cuantitativa de fibra y matriz

Una vez determinadas las dimensiones del panel deseadas respetando las restricciones definidas en la sección 4.2.1, se procedió a cortar y pesar los cuatro tejidos de refuerzo a utilizar. A partir del gramaje del tejido teórico se estimó cuanta fibra de vidrio era necesario cortar para una área específica. Después se midió el peso con una balanza para tener el valor exacto. Las mediciones y cálculos se muestran en el cuadro 5.

	Gramaje [g/m ²]	L ₁ [m]	L ₂ [m]	Área [m ²]	Peso [kg]
PUR	300	0,5	0,29	0,1395	0,04185
PUR+1 %ns	300	0,3	0,29	0,0837	0,02511
PUR+2 %ns	300	0,3	0,29	0,0837	0,02511

Cuadro 5: Datos físicos y geométricos para diferentes laminas de fibra de vidrio

La normativa ASTM D3479 [19] define un espesor de 2 mm para el ensayo de materiales compuestos de matriz polimérica.

Una primera ecuación, que relaciona las propiedades físicas con los valores geométricos, es la siguiente :

$$s = \frac{M_{resina}}{\rho \cdot A} \quad (15)$$

Definiendo el espesor (s) inversamente proporcional a la densidad propia de la resina (ρ) y el área (A). Si por un lado se hizo un calculo "teórico" de s, por el otro es importante aclarar que el espesor final estará determinado por la compactación de todas las capas.

La cantidad de resina a utilizar, por hipótesis, se fijó igual a la del refuerzo en fibra. La definición de fracción en peso es:

$$W_f = \frac{M_{fibra}}{M_{total}} = \frac{M_{fibra}}{M_{fibra} + M_{resina}} \quad (16)$$

Donde W_f es la fracción en peso, M_{fibra} es la masa de la fibra y M_{resina} es la masa de la resina. Luego, despejando la masa de la resina se obtiene:

$$M_{resina} = \frac{M_{fibra} \cdot (1 - W_f)}{W_f} \quad (17)$$

Todavía, en fase de infusión, se utilizó una cantidad de resina ligeramente superior a la que se calculó teóricamente (eq.16) para tener en cuenta la resina que se suele quedar en el embudo y en la malla de flujo (5%).

	ρ [kg/m ³]	s [mm]	M _{fibra} [kg]	M _{resina} [kg]
PUR	1100	2	0,347	0,347
PUR+1 %ns	1100	2	0,2008	0,2008
PUR+2 %ns	1100	2	0,2008	0,2008

Cuadro 6: Cantidad teórica de resina necesaria

4.4. Determinación de la permeabilidad

En la literatura se define la permeabilidad como la medida de la capacidad de un medio poroso a ser atravesado por un fluido [20]. Generalmente es una propiedad anisotrópica y se describe a través de un tensor simétrico de segundo orden. Su determinación permite establecer el comportamiento del flujo de resina en el molde. Para lograr buenas propiedades

mecánicas es indispensable garantizar un completo llenado y una adecuada impregnación del tejido.

Para la determinación de permeabilidad K , se utilizó la ley de Darcy para flujo unidimensional (7).

Abajo se desarrollan por completo las etapas necesarias para la estimación de permeabilidad. El ejemplo se hizo considerando un laminado de resina poliuretánica con refuerzo en fibra de vidrio ($\pm 45^\circ$). Se utilizaron los siguientes datos:

P_{atm} [Pa]	μ [Pa · s]	L [m]	t_{gel} [min]
101325	0,35	0,52	5

Cuadro 7: Datos físicos y geométricos

Definida la geometría y la resina a utilizar, un primer calculo a efectuar en fase de diseño, es evaluar la permeabilidad mínima que debería tener el tejido, definida en función del tiempo de gelificación. Es necesario que se verifique la siguiente inecuación, definida a partir de 14 :

$$K_{min} \geq \frac{\mu\phi}{2t_{gel}P_{atm}}L^2 \quad (18)$$

Aplicando la inecuación 18 se calculó un $K_{min} = 1,557 \times 10^{-9}$.

Luego, para calcular el valor real de permeabilidad, es necesario conocer el tiempo de infusión así como la distancia que debe recorrer el fluido. Para determinar la velocidad del frente de resina se procedió a trazar una línea sobre el mismo a intervalos de tiempo regulares desde que se empezó la infusión. Puede observarse que el frente avanzó de manera uniforme en la dirección longitudinal de la lámina, con lo que, la suposición previa de frente unidireccional resulta válida.



Figura 22: Líneas para determinar avance del flujo

Esto se debió en parte a que se colocó una malla de flujo extra transversalmente en el punto donde se vertía la resina, como se puede ver en la parte derecha de la figura 22.

De esta manera, la resina fluyó rápidamente a lo largo de todo el ancho de la lámina para luego avanzar uniformemente en la dirección longitudinal.

A partir de las líneas se midió la distancia recorrida por el frente para cada instante de tiempo. Las figuras 23 y 24 muestran, respectivamente, la dependencia cuadrática y lineal entre la distancia recorrida y el tiempo de infusión.

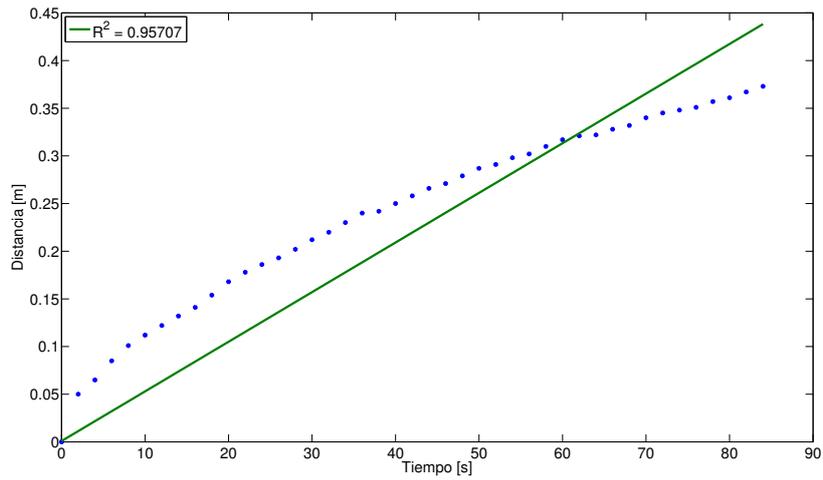


Figura 23: Tiempo - distancia

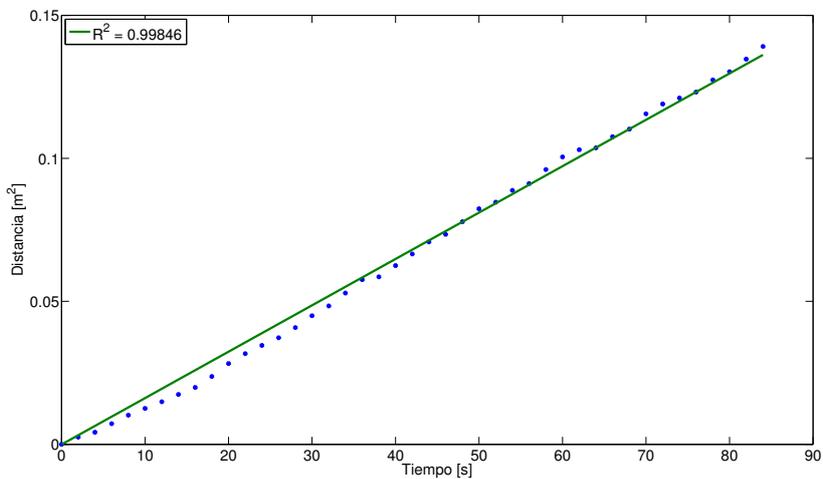


Figura 24: Dependencia lineal tiempo - distancia²

Como se ve en la ecuación 13, es necesario definir el valor numérico del coeficiente de proporcionalidad entre tiempo y distancia cuadrática.

Esto se puede hacer evaluando la pendiente de figura 24, que muestra un valor de 0,00162. A partir de 13 se sabe que la pendiente teórica [m] debe ser:

$$m = \frac{2K P_{atm}}{\mu \phi} \quad (19)$$

Con lo que, se puede obtener un aproximado de la permeabilidad de la lámina como :

$$K = \frac{m \mu \phi}{2P_{atm}} \quad (20)$$

Lo que resulta en una permeabilidad de $K = 2,8 \times 10^{-9}$.

Dicha permeabilidad es superior a la mínima que se había calculado previamente, verificando entonces la inecuación 21.

$$K \geq K_{min} \quad (21)$$

Esto significa que se podría hacer una infusión de una lámina aún más larga utilizando la misma resina sin que ésta llegue a gelificar. El cuadro 8 detalla los parámetros físicos y geométricos de los materiales analizados.

	P_{atm} [Pa]	μ [Pa · s]	L [m]	t_{gel} [min]	m [$10^{-3} \frac{m^2}{s}$]
PUR	101325	0,35	0,52	5	1,6213
PUR+1 %ns	101325	0,35	0,47	5	1,3625
PUR+2 %ns	101325	0,35	0,47	5	0,8707

Cuadro 8: Datos físicos y geométricos para diferentes matrices poliméricas

En fig. 25 se comparan, a nivel cualitativo, las diferentes velocidades que muestran los materiales.

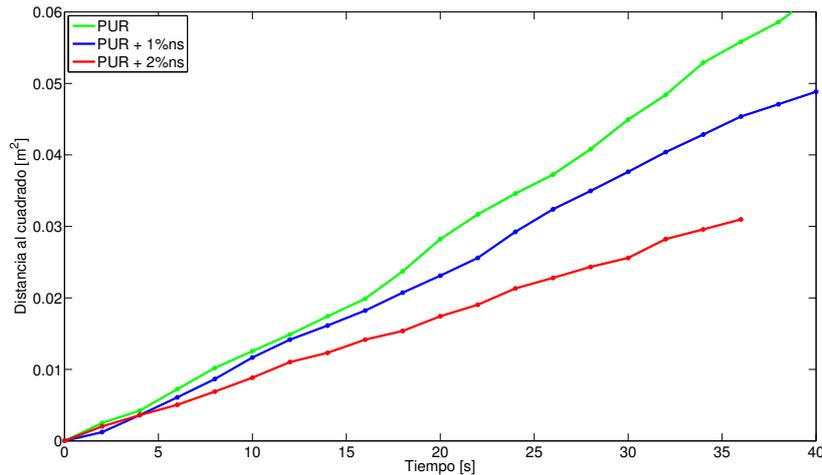


Figura 25: Relación lineal entre tiempo y distancia en función del porcentaje de nanosílíce

	K_{min} [$10^{-9}m^2$]	K [$10^{-9}m^2$]
PUR	1,557	2,8
PUR+1 %ns	1,272	2,35
PUR+2 %ns	1,272	1,503

Cuadro 9: Permeabilidades mínimas y experimentales

La tabla 9 muestra las mediciones para las permeabilidades mínimas y experimentales para cada concentración de nanosílice.

Los resultados diferentes están relacionados al diferente valor de pendiente (m) que muestra cada material. Es importante aclarar que las medidas del avance del frente planar, necesaria para el calculo de m , se hicieron manualmente (Fig.26). La permeabilidad tendría que ser casi la misma para los tres sistemas. De hecho se debería tener en cuenta el aumento de viscosidad en función del porcentaje de nanocarga.

La magnitud de la permeabilidad es del mismo orden que lo que se encuentra en literatura [16].

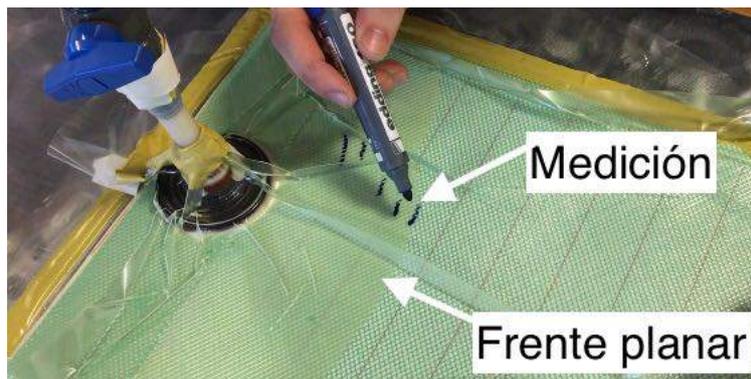


Figura 26: Medición del avance del frente planar

5. Caracterización mecánica

5.1. Preparación de las probetas

La calidad de los datos experimentales obtenidos a través de los ensayos mecánicos dependen de diferentes factores.

Además de la manufactura de los compuestos, que se desarrolló en los párrafos anteriores, otro paso crítico es la preparación de las probetas.

Las normativas ([21] y [19]) dan información específica sobre las dimensiones que deben tener las muestras. Como fue aclarado en los párrafos anteriores, se ensayaron probetas de 230 mm x 20 mm x 2 mm.

De acuerdo a estas especificaciones, es necesario evaluar con atención el proceso de corte de las probetas a partir del laminado.

Asimismo, es necesario que el equipo de ensayo esté en buena condición para el trabajo y que la evaluación de fuerzas, deformaciones y desplazamientos sean efectuadas con precisión. Además se debe tener en cuenta que es necesario realizar los *tabs*. Estos sirven para reducir la concentración de tensiones y para proteger la probeta de la acción agresiva del dispositivo de carga.

5.1.1. Mecanizado

El mecanizado es el proceso de fabricación responsable de la obtención de la geometría final. Una vez fabricados los laminados es necesario cortarlos para obtener probetas que se adecuen a las medidas que sugiere la norma [21]. Esta fase es muy crítica por el hecho que el material se puede deteriorar, manifestando una reducción de sus propiedades mecánicas. Un exceso de calor en la zona de corte no es recomendable. De hecho, la realización de las primeras muestras se efectuaron con cortadora sensitiva. La elevada energía térmica que produce la amoladora en fase de corte, producía una quemadura a los costados de la probeta. A tal propósito, para lograr repetibilidad y buena calidad, se hizo un mecanizado con una fresadora de control numérico (fig.27).



Figura 27: Fresadora CNC

Debido a su estructura y composición, el mecanizado de los polímeros reforzados con fibras de vidrio suele ser diferente del mecanizado convencional de metales. De hecho, la presencia del refuerzo abrasivo ocasiona un proceso de desgaste de las herramientas [22]. Por otra parte la matriz polimérica limita la temperatura máxima que puede generarse durante el mecanizado. Debido a estas consideraciones, la fibra y la matriz presentan un diferente modo de ruptura. Por un lado, el polímero se suele cortar, por el otro, el refuerzo tiene la característica de poder ser fracturado o cortado. La orientación de la fibra, además, da lugar a comportamientos distintos y, por tanto, acabados distintos. Se utilizó una frasa específica para el corte de materiales compuestos (fig.28).

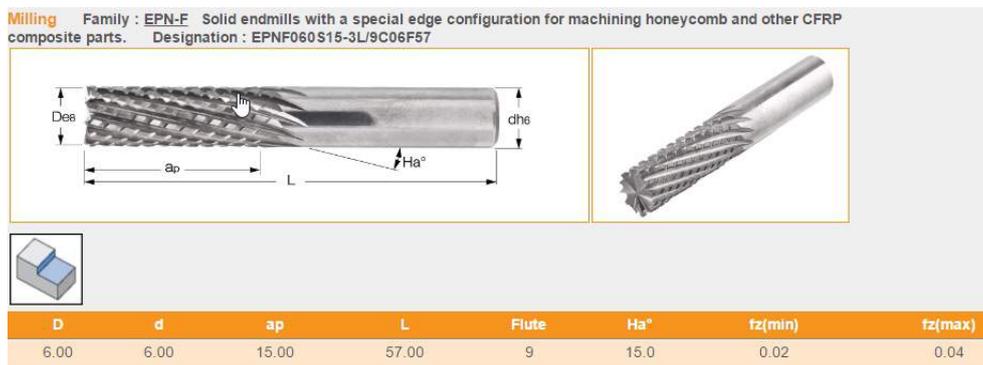


Figura 28: Fresa para el corte de los laminados [Iscar Tools Argentina S.A.]

En fig.29b se muestra a nivel cualitativo como salieron las probetas después del mecanizado. Para un resultado mejor se procedió también a lijar los costados.



(a) Laminado en fresadora CNC



(b) Probetas cortadas

Figura 29: Mecanizado de probetas

5.1.2. Preparación de los *tabs*

La mayoría de los ensayos mecánicos, como los de tracción y fatiga, requieren la utilización de *tabs* sobre la probeta que se necesita analizar.

Por un lado transfieren la carga aplicada a lo largo de la probeta y por el otro garantizan una protección de la superficie de la muestra en el agarre con las mordazas.

Cada probeta necesita 4 *tabs*. Las dimensiones fueron de 40 mm x 20 mm x 2 mm [21]

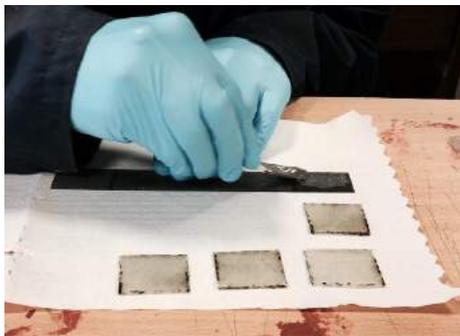
Para lograr una buena adherencia entre los *tabs* y la probeta se utilizó un adhesivo estructural base epoxy/ amidoamina modificada . Es un sistema bicomponente altamente tixotrópico. En fase de preparación se deben mezclar ambos componentes hasta lograr una masa homogénea de color uniforme, sin grumos ni estrías utilizando una espátula plana y un recipiente limpio y descartable (Fig.30a).

Resina/endurecedor	Partes en peso	Partes en volumen
DIPOXIT 315	100	100
DICURE 315	80	100

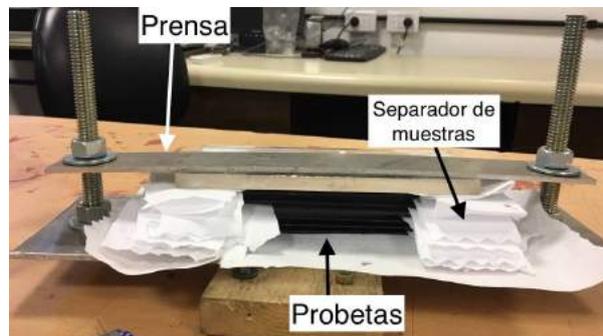
Cuadro 10: Relación de mezcla [23]

Asimismo se utilizó una prensa para garantizar la adherencia con las muestras (Fig.30b).

Una vez terminada la preparación de los *tabs* fue necesario esperar un día, para que el plástico pueda terminar su proceso de endurecimiento.



(a) Uso de espátula plana



(b) Prensa para compresión

Figura 30: Preparación de los *tabs*

5.1.3. Postcurado

Terminada la preparación de los *tabs*, no se pasó directamente al ensayo de las probetas. De hecho, para incrementar la temperatura de transición vítrea y mejorar las propiedades tales como resistencia a agentes químicos, estabilidad térmica, estabilidad dimensional, resistencia eléctrica y resistencia a la humedad, se pusieron los materiales por 1 hora a 100°C. Este procedimiento en horno suele llamarse postcurado.

5.2. Ensayos de tracción

Los ensayos estáticos de tracción se hicieron bajo las especificaciones de la norma ASTM D3039 [21] en una máquina de ensayo universal, Instron 3382 (Fig.31), al fin de determinar la resistencia a la tracción, la deformación a rotura y el valor del modulo elástico por cada material.

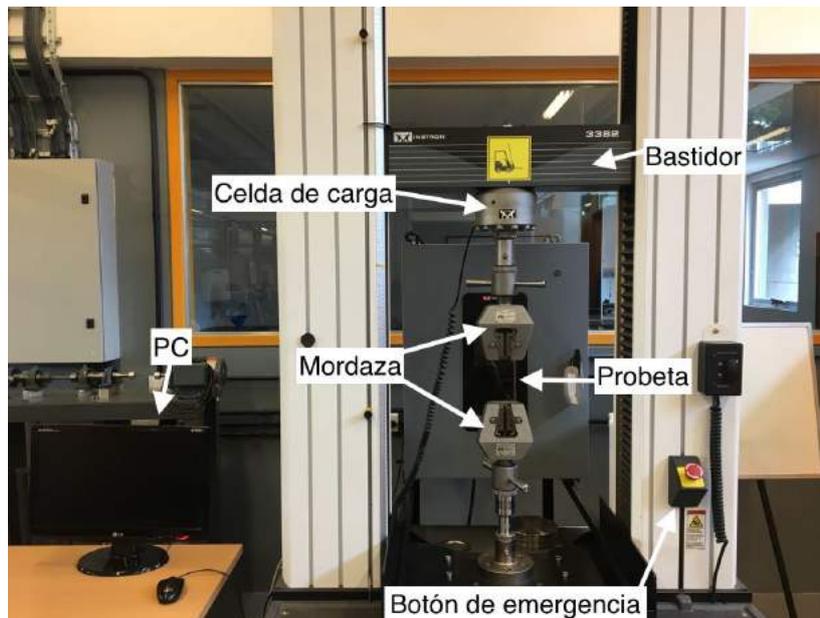


Figura 31: Máquina utilizada en el ensayo de tracción

Probetas rectangulares de 230 mm x 20 mm x 2 mm (Fig.32a) fueron traccionadas a velocidad constante de 2 mm/min.

La normativa ([19]) requiere el ensayo de una cantidad mínima de probetas. Sin embargo, debido a que los ensayos de fatiga se realizarían sobre la misma placa, sólo se realizaron dos ensayos de tracción para cada laminado fabricado. Esto se debe a la limitación, que se presenta en fase de fabricación, sobre el tamaño de las placas de matriz poliuretánica (Sec.4.2.1).

Sin embargo, para tener una mejor estadística, se deberían ensayar más probetas.

La máquina de ensayos impone la deformación desplazando el cabezal móvil a una velocidad seleccionable (2 mm/min en estas pruebas). La celda de carga conectada a la mordaza móvil entrega una señal que representa la carga aplicada, posee un plotter que gráfica en un eje el desplazamiento y en el otro eje la carga leída (fig.32b) Asimismo, para la medición de las deformaciones en las probetas, se utilizó un instrumento denominado extensómetro, el cual se fija por sus propios medios a las probetas. Este hecho disminuye la distorsión de las mediciones, al excluir las deformaciones causadas en la zona cercana a los agarres.

Al mismo tiempo, un extensómetro estuvo colocado sobre la probeta para medir la deformación hasta que se empezaron a escuchar las primeras rupturas de las fibras. En este punto, fue necesario sacarlo para que no se rompiera en caso de ruptura de la probeta.

Como ya fue aclarado antes, el objetivo principal de este tipo de ensayo es la determinación de la tensión máxima (UTS), del módulo elástico (E_1 y E_2) del material y la deformación a rotura (ϵ_{max}).

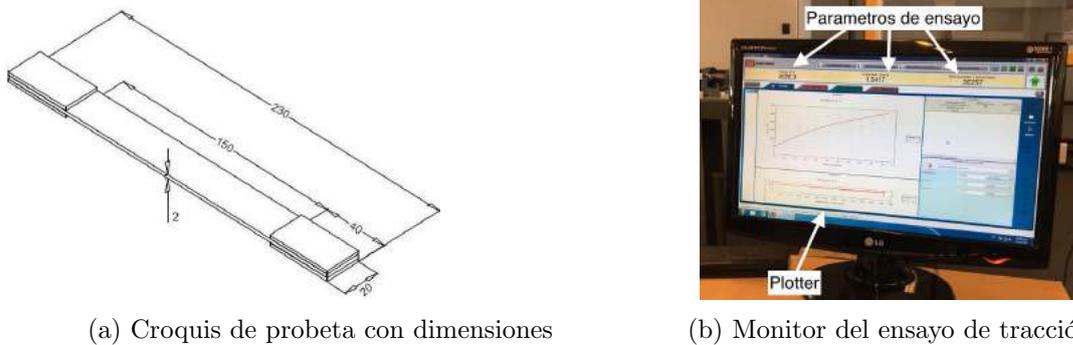


Figura 32: Ensayo de tracción : probetas y monitor

5.3. Ensayos de fatiga

Los ensayos de fatiga en tensión-tensión fueron hechos según los requisitos de la norma ASTM D3479 [19], en una máquina de fatiga alternativa de capacidad de 100 kN Instron 8801. Las pruebas se hicieron a temperatura ambiente con $R = 0,1$. Para determinar las curvas S-N, se efectuaron ensayos a diferentes porcentuales de UTS. La frecuencia de prueba fue puesta a un valor bajo de 2 Hz para minimizar los efectos térmicos. Como en el caso de la caracterización estática, para tener una mejor estadística, se deberían ensayar más probetas.

Asimismo, para una mejor comprensión del efecto viscoelástico que presenta la resina poliuretánica, se efectuaron algunos ensayos a menor frecuencia. Se midieron también los módulos residuales para cada concentración de nanosílice. Para los tres materiales se utilizaron cargas cíclicas del 60 % de la UTS. El análisis de estos resultados está descrito en el capítulo 7.

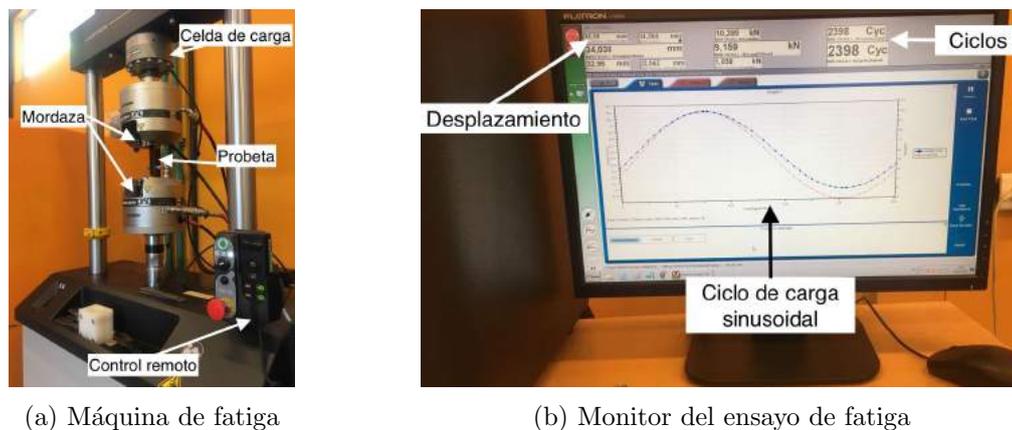


Figura 33: Ensayo de fatiga : máquina y monitor.

6. Determinación de V_f

Las propiedades de rigidez y de resistencia de los materiales compuestos son muy dependientes de la fracción en volumen de fibra (V_f) y por eso, este parámetro, constituye una importante medida de la buena calidad del laminado.

En la literatura se desarrollan diferentes técnicas que permiten de estimar V_f , por ejemplo, quemando una muestra de dimensión reducida o utilizando una técnica fotomicrográfica.

En primer lugar, se efectuó un análisis utilizando el microscopio óptico. Sin embargo no se pudieron brindar resultados adecuados sobre el volumen en fibra y el contenido de porosidad. Fue entonces necesario utilizar otro instrumento para estimar V_f .

La porosidad, medida de espacios vacíos en un material, se traduce en una reducción de área neta bajo una carga externa. Su evaluación es muy importante sobre todo por las propiedades frente a la fatiga, debido al hecho de que son iniciadores de fisuras y permiten su propagación bajo cargas fluctuantes.

Para establecer el valor de V_f se utilizó la técnica fotomicrográfica de área sobre imágenes obtenidas en un microscopio SEM.

6.1. Método fotomicrográfico

Este método no tiene especificaciones ASTM. Antes de proceder con el cálculo de V_f fue necesario realizar el pulido del área de investigación. Si por un lado tenemos la restricción del análisis sobre una zona muy reducida, por otro lado tenemos la ventaja de que es posible ver la real distribución matriz-refuerzo. La fracción en volumen de fibra puede ser determinada de dos modos, como ilustrado en figura 34. Se puede determinar el área total de las fibras en una área determinada de la micrografía. Este cálculo se puede hacer o con un analizador cuantitativo de imagen o, en alternativa, contando el número de fibras en el área y calculando la superficie total utilizando su diámetro medio.

La fracción en volumen se determina como :

$$V_f = \frac{A_f}{A} \quad (22)$$

Donde A_f y A son, respectivamente, el área total de las fibras y el área de la región seleccionada.

Si se quiere utilizar el método del área, es necesario dibujar algunas áreas en la micrografía. En este caso V_f se evalúa como la relación entre la superficie acumulativa de las fibras a lo largo de las áreas consideradas. Para un resultado representativo, es necesario determinar algunas medidas sobre diferentes áreas.

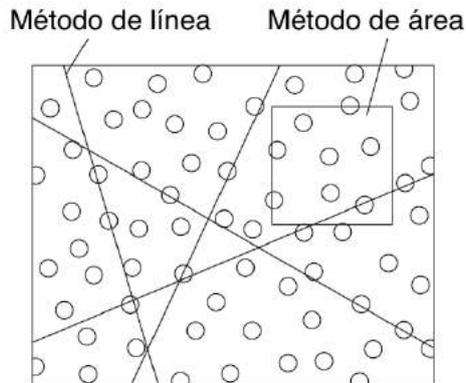


Figura 34: Método de área y de línea [24]

En este estudio, se usó el método del área, con el programa de procesamiento de imágenes *ImageJ*, e imágenes de microscopio electrónico de barrido.

Se pueden observar los resultados en el cuadro siguiente. Se hicieron tres análisis de imágenes para cada porcentaje de nanosílice, y se calculó el promedio. Al aumentar el porcentaje de nanocarga parece aumentar el contenido de fibra. Este efecto, en general, se debe al hecho que una mayor cantidad de nanopartículas suele complicar el proceso de infusión. Como consecuencia se obtendrá una cantidad reducida de resina.

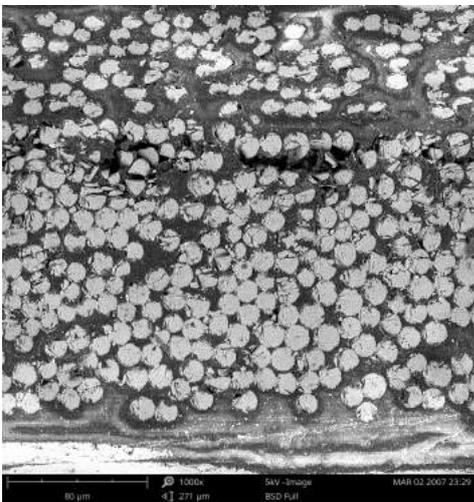


Figura 35: Imágen SEM para el PUR sin nanocarga

PUR			
Imagen	A_f	A_{tot}	V_f
[-]	[pixels]	[pixels]	[%]
1	359651	185220	51.5
2	132259	70229	53.1
3	112541	58971	52.4
Promedio			52.3

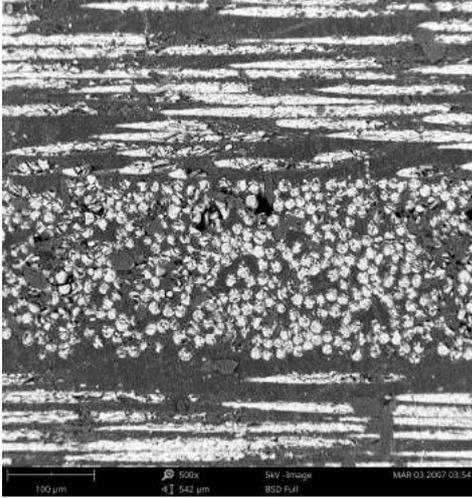


Figura 36: Imágen SEM para el PUR + 1% nanocarga

PUR + 1% de nanocarga			
Imagen	A_f	A_{tot}	V_f
[-]	[pixels]	[pixels]	[%]
1	40628	21777	53.6
2	18285	10733	58.7
3	81931	41539	50.7
Promedio			54.3

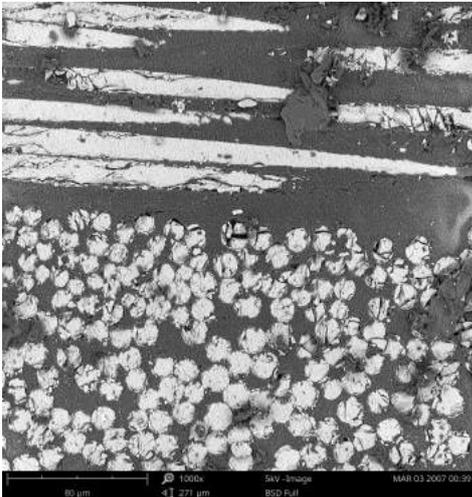


Figura 37: Imágen SEM para el PUR + 2% nanocarga

PUR + 2% de nanocarga			
Imagen	A_f	A_{tot}	V_f
[-]	[pixels]	[pixels]	[%]
1	195629	35905	57.2
2	55827	29420	52.7
3	112974	62249	55.1
Promedio			55

7. Discusión de resultados

7.1. Propiedades de tracción

Las curvas representativas del ensayo estático de tracción se muestran en fig.38. Por simplicidad de representación se muestra una sola curva para cada concentración de nanosílice. Los tres materiales manifiestan un comportamiento bilineal, que suele tener un cambio de pendiente después de un bajo valor de deformación. En literatura, el análisis de este fenómeno bilineal fue investigado por Khatri[25].

Hasta el 10% de deformación se midieron módulos elásticos (E_1) que no parecen ser muy afectados por la concentración de nanosílice. Para altas deformaciones, por el contrario, hay una disminución de la rigidez (E_1) que es proporcional al aumento de nanocarga. En esta zona todas las muestras sufrieron una reorientación de fibra.

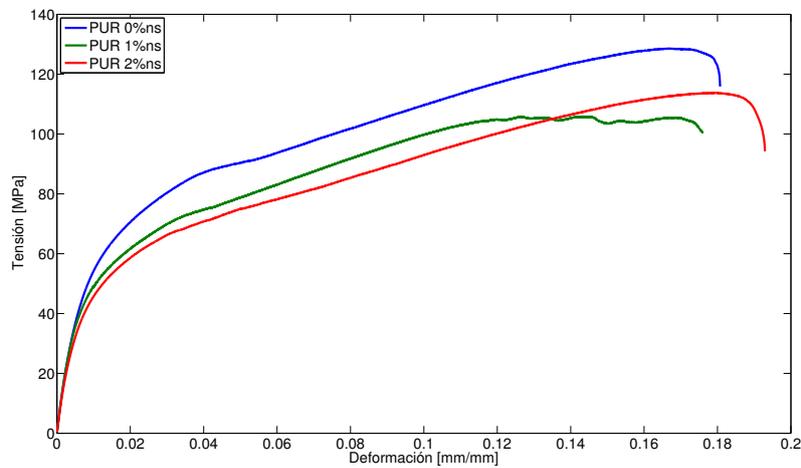


Figura 38: Curva tensión-deformación en función del porcentaje de nanosílice

Los resultados de los ensayos de tracción se muestran en el cuadro 11. Cada propiedad se calculó como el promedio de los cuatro ensayos que se hicieron para cada porcentaje. La disminución de las propiedades es proporcional a la concentración de nanosílice. Este resultado se debe principalmente a los parámetros críticos que se encontraron, en fase de infusión, al aumentar de la nanosílica.

	UTS [MPa]	E_1 [MPa]	E_2 [MPa]	ϵ_{max} [mm/mm]
PUR	$130 \pm 1,4$	8552 ± 830	356 ± 3	$0,1794 \pm 0,0014$
PUR+1 %ns	$105 \pm 12,8$	7532 ± 1694	273 ± 30	$0,1805 \pm 0,0425$
PUR+2 %ns	$87 \pm 27,1$	5961 ± 871	210 ± 125	$0,1464 \pm 0,0464$

Cuadro 11: Resumen datos de tracción

En la figura 39 se analizó el primer modulo, E_1 , en función del porcentaje. El poliuretano puro manifiesta una rigidez superior para bajas deformaciones. El modulo sigue un

comportamiento análogo para altas deformaciones (fig.40). Luego, se estudió el intervalo de UTS (*ultimate tensile strength*) y la deformación máxima con la nanocarga (fig. 41).

El primero (fig.41) muestra como cada probeta llega a fallar para un valor de carga máxima parecido. En particular el nanocompuesto al 2% manifiesta un error bastante grande. El valor mínimo, de hecho, es casi la mitad de su UTS máxima.

Resultados mejores se encontraron para probetas mecanizadas a partir del área cercana a la entrada de resina. Es decir, cuanto más nos alejamos de esta zona, las propiedades empiezan a disminuir. Abajo se muestran gráficos característicos para el ensayo estático de tracción:

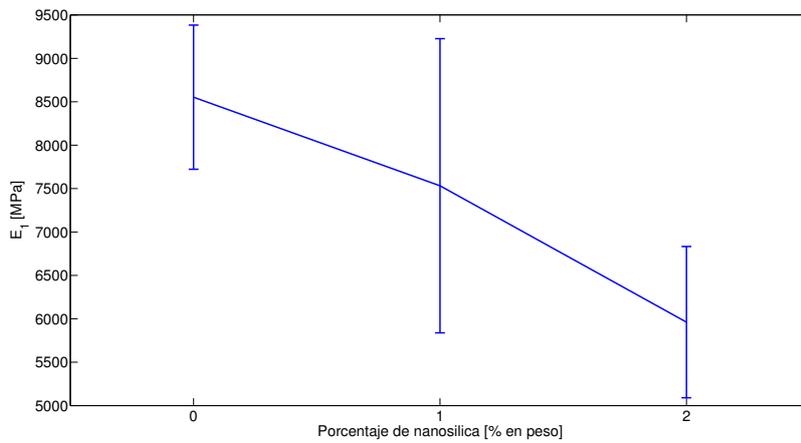


Figura 39: Efecto de la nanosílice sobre el módulo E_1

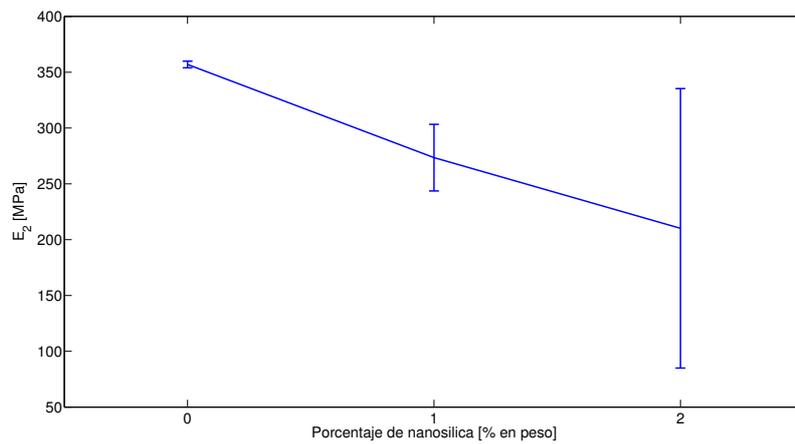


Figura 40: Efecto de la nanosílice sobre el módulo E_2

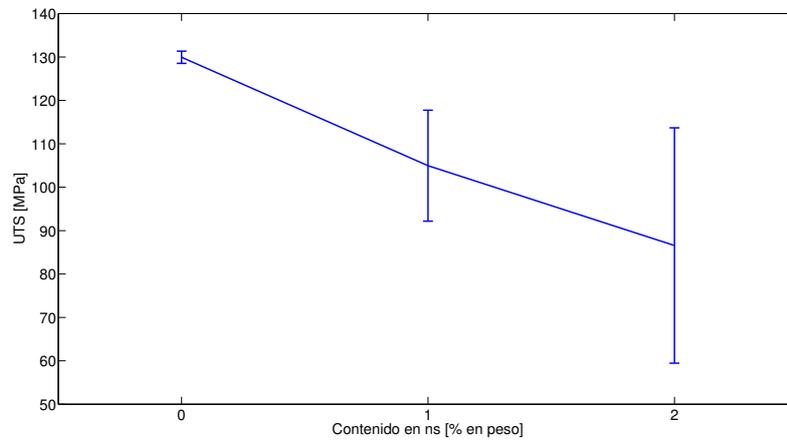


Figura 41: Efecto de la nanosilíce sobre el UTS

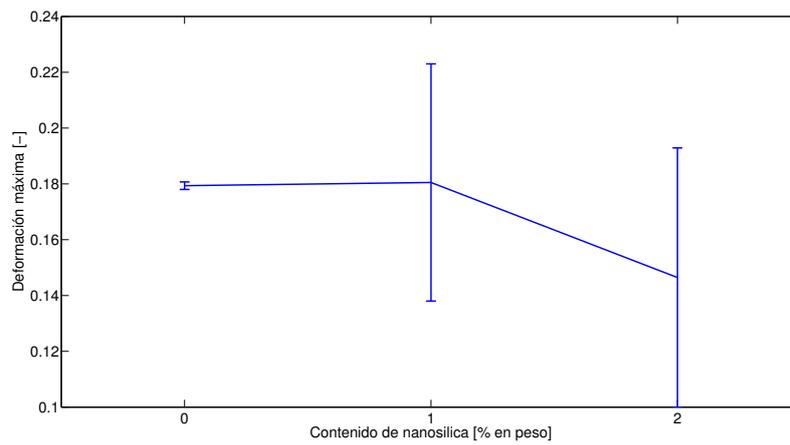


Figura 42: Deformación máxima en función del contenido de nanosilíce

En la figura 43, se puede ver una comparación entre dos laminados de PUR con 2% de nanocarga. Se pone en evidencia la variabilidad de los resultados para este porcentaje de nanocompuesto.

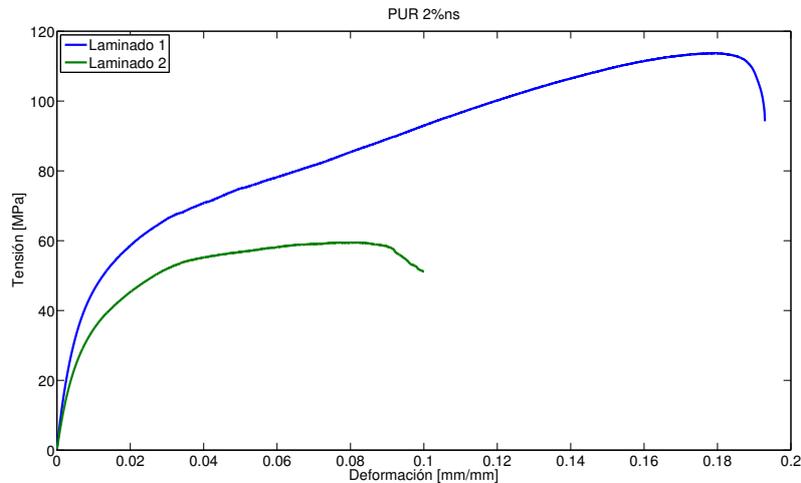


Figura 43: Comparación entre laminados PUR con 2% en peso de nanosílice: criticidad en fase de infusión.

Por último, la foto 44 muestra como se rompen las probetas cuando están traccionadas estáticamente.

Debido a su particular arquitectura bidiagonal ($\pm 45^\circ$), se nota como la separación del material se logra para esta particular disposición de fibras.

Se puede entonces deducir lo siguiente: la resistencia de una placa esta relacionada a diferente parámetros. Intervienen parámetros como la rigidez, el espesor, la orientación, la secuencia de apilado, los coeficientes higrotérmicos e incluso el proceso de fabricación, debido a la posible aparición de fisuras en una cara de la probeta. Por ello, en la análisis de la resistencia del material, debe considerarse tanto el estado tensional inducido por las sollicitaciones mecánicas, como el estado del propio laminado, que viene determinado por las tensiones residuales acumuladas y por las tensiones inducidas por las condiciones higrotérmicas de servicio del laminado.



Figura 44: Ruptura por tracción

7.2. Vida a fatiga

Para describir e interpretar los datos experimentales de fatiga es necesario utilizar algunos de los modelos presentes en literatura. La predicción del ciclado, sin embargo, es función del material examinado y de las condiciones termomecánicas de ensayos. Tanto modelos determinísticos como estocásticos pueden ser empleados a tal propósito. El uso de las siguientes herramientas (curvas S-N, modelos de resistencia y rigidez residuales, etc.) permiten la interpretación de los datos de fatiga, es decir una evaluación en términos de vida.

En figura 45 se definieron, con el grado de aproximación más alto posible, las curvas S-N. En particular, se utilizó en el eje vertical el porcentaje de carga máxima. Esta consideración fue fundamental, así que fue posible poner en el mismo gráfico probetas del mismo material, realizadas a partir de diferentes placas.

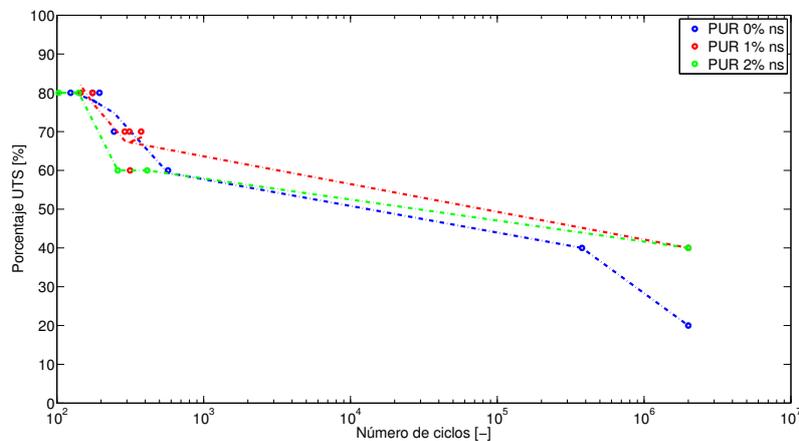


Figura 45: Diagrama %UTS-N para cada concentración

Aparece claro como, a altos niveles de cargas, los materiales fallan a un número de ciclos muy reducido. Controlando el ensayo por carga, se somete el material a trabajar dentro del rango de grandes deformaciones. En la fig.46 se muestra la respuesta de una probeta en función de elevadas cargas externas. De hecho los esfuerzos no están en dirección de la fibra, lo que provoca un estado de tensiones complejo con la aparición de tensiones en la dirección del refuerzo y de esfuerzo cortante entre la matriz y la fibra. Debido a la arquitectura bidiagonal $\pm 45^\circ$, la degradación a fatiga está determinada mayoritariamente por las propiedades de la matriz.



Figura 46: Deformación frente elevado ciclo de sollicitación

En la región de bajos ciclos, el PUR parece ser el material con mejor comportamiento frente cargas variables en el tiempo. Esto es un resultado que no debe sorprender, dado que, una respuesta parecida ya la hemos encontrado en el ensayo estático de tracción. Bajando el porcentaje de carga máxima, se empieza a ver el efecto positivo de la nanosílice. Este cambio de comportamiento se manifiesta al alrededor del 60 % de UTS.

Finalmente se puede deducir lo siguiente: la dependencia direccional de las propiedades está asociada con el complejo estado de tensiones que da lugar a acoplamientos, como por ejemplo combinaciones de tracción axial y esfuerzo cortante. De todas formas, el efecto más interesante de la anisotropía es la compleja distribución interna de tensiones asociadas a la degradación. Se originan estados de tensiones triaxiales que constituyen un gran obstáculo para reflejar de manera eficiente las consecuencias de la acumulación de daño por fatiga en materiales compuestos laminados.

7.3. Análisis de viscoelasticidad

Debido al particular comportamiento de estas probetas en la región de bajo ciclo, fue necesario hacer un enfoque sobre su comportamiento viscoelástico.

Se suelen definir así, todos los materiales que poseen tanto propiedades viscosas (dissipación de la energía a la deformación) como propiedades elásticas (almacenamiento y restitución de la energía). La elongación en estos materiales depende no sólo de la tensión sino que depende del tiempo de aplicación de esta. Mientras se aplica una tensión constante, la elongación incrementa lentamente, alcanzando un valor máximo de forma exponencial.

La causa de este fenómeno obedece a la formación de fricciones internas en el material. En el caso particular de la matriz poliuretánica fue muy interesante analizar la curvatura que las probetas solicitadas a elevadas cargas mostraban después de la fractura (Fig.47),

Una primera confirmación de este fenómeno se presenta en fig.49.

Cada curva representa la historia de carga en los primeros cien ciclos en función de la posición del cabezal. Para materiales elásticos, se obtendría una función casi vertical, la deformación se mantiene casi constante desde el inicio hasta el final del ensayo. Esto no pasa para estos compuestos de matriz poliuretánica. Al aumentar el nivel de carga no se da tiempo al material para relajarse. La acumulación de este estado tensional se traduce en una reducción de la vida a fatiga. Se puede ver como, reduciendo sensiblemente el nivel de carga máxima, la curva llega a ser casi vertical. Esto en realidad es un comportamiento que no caracteriza todas las matrices poliméricas. En fig.48 aparece claro como la resina epoxy, en las mismas condiciones, no se ve afectada por este fenómeno.

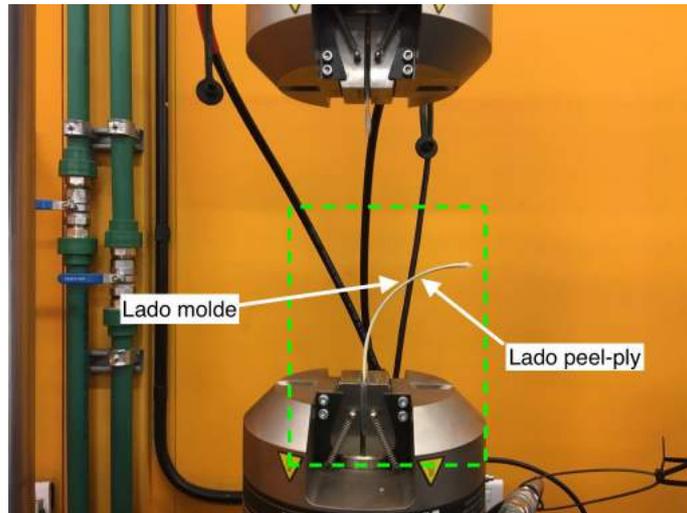


Figura 47: Curvatura de probeta después del ensayo de fatiga (PUR,70% UTS)

En fig.50 se muestran un gráfico cualitativamente igual a lo descrito anteriormente. Se muestra la repetibilidad del ensayo.

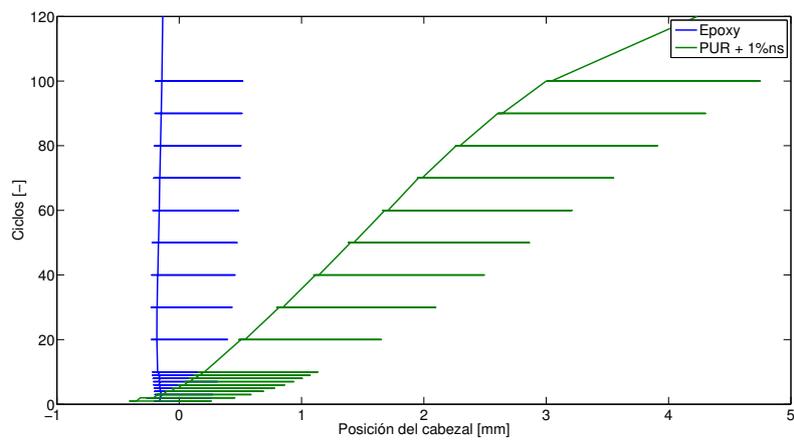


Figura 48: Diferente comportamiento viscoelástico de matriz epoxy y poliuretánica

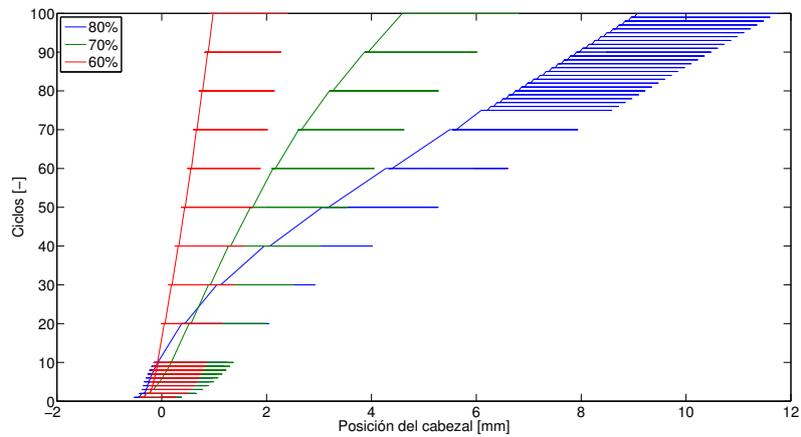


Figura 49: Comportamiento viscoelástico en función de la posición del cabezal.

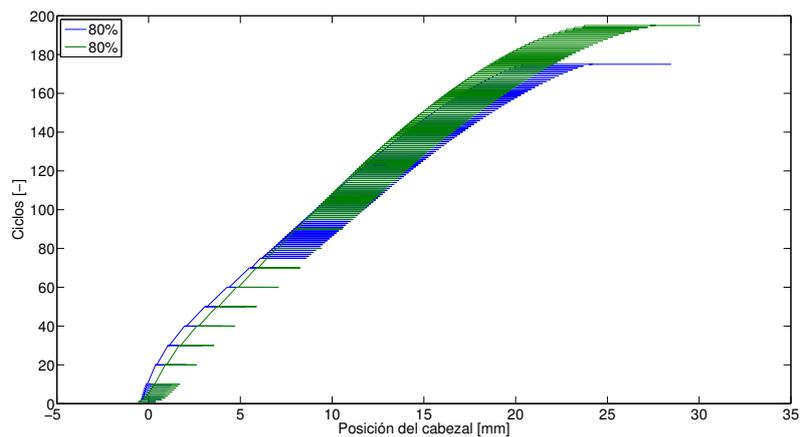


Figura 50: Análisis de repetibilidad del ensayo. Probetas de un mismo laminado cargadas al mismo porcentual presentan el mismo comportamiento viscoelástico.

7.3.1. Efecto de la frecuencia

La frecuencia de carga es un otro aspecto que esta relacionado con la disipación y la generación de calor en solicitaciones cíclicas para FRP.

En la literatura, Moore [26] evaluó una substancial diferencia en la vida a fatiga para una CFRP (*carbon fibre/PEEK laminate*) cargado con tensión cíclica a frecuencia de $0,5Hz$ y de $5Hz$.

En la fig.51 se muestra un análisis parecido para un laminado de PUR. Se ensayaron dos probetas del mismo laminado utilizando valores iguales σ_a y σ_m , pero con diferente frecuencia de ensayo: $0,2Hz$ y $2Hz$.

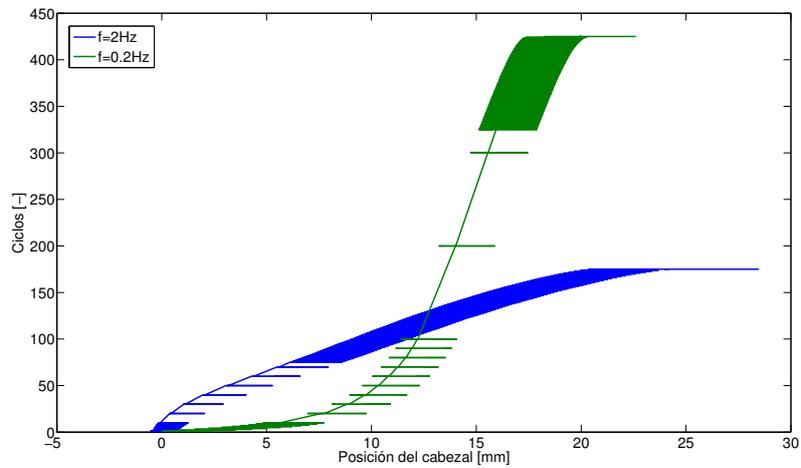


Figura 51: Análisis de repetibilidad del ensayo. Probetas de un mismo laminado cargadas al mismo porcentual con frecuencia diferente.

Como era de esperar, el compuesto sometido al valor máximo de frecuencia muestra una vida reducida a igualdad de carga. Para altas frecuencias, la probeta se calienta y la matriz cede a niveles de tensiones más bajos. Localmente, en las regiones de alta concentración de tensión, la temperatura podría llegar también a exceder la temperatura de transición vítrea. Para altas temperaturas sería necesario elegir un polímero con T_g más grande por esta razón. Este comportamiento es más crítico para GFRP. Las fibras de vidrio, de hecho, tienen un bajo coeficiente de conductividad así que no pueden disipar con suficiente velocidad el calor.

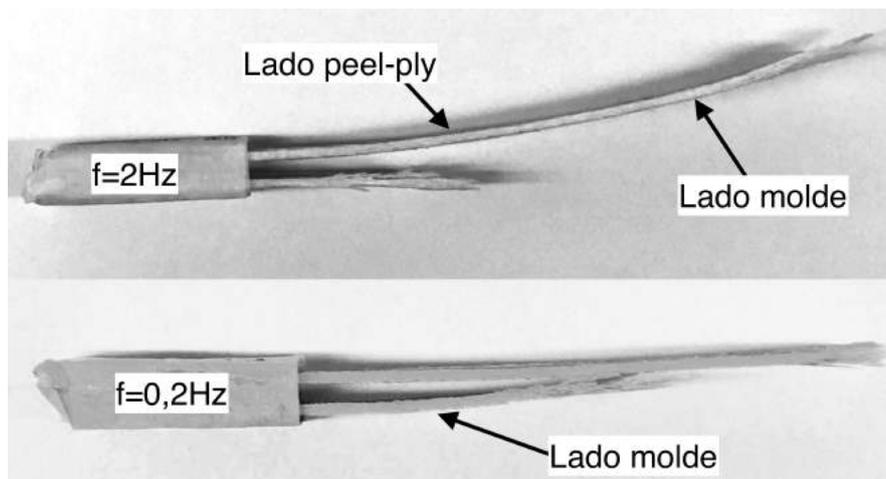


Figura 52: Efecto viscoelástico en función de la frecuencia de ensayo.

7.3.2. Propiedades residuales

Una buena herramienta para el análisis del comportamiento a fatiga de los materiales es el estudio de la degradación progresiva de sus propiedades. En la fig.53 se muestra cual es el comportamiento del primer modulo elástico, E_1 , en función de un número definido de ciclos. Para definir completamente cada punto del gráfico, fue necesario efectuar ensayos de fatiga para un número de ciclos definidos y, luego, medir E_1 utilizando la máquina de tracción. En particular, se efectuó el ensayo considerando el 60 % de carga máxima de cada material. Esta propiedad residual manifiesta una gradual disminución al aumentar el número de ciclos. Cualitativamente, los tres materiales, presentan la misma degradación.

Los nanocompuestos, en particular, empiezan a presentar mejores propiedades residuales después de cierto número de ciclos. Una consideración muy importante es que cada probeta logra un número de ciclos que es superior al que se midió en el caso de fatiga continua, es decir, sin parar el ensayo. Esta consideración, de hecho, es una confirmación del comportamiento viscoelástico del material que fue desarrollado anteriormente. Sacando las probetas a intervalos regulares, se permite a la misma un tiempo de relajación, evitando así una acumulación de tensiones.

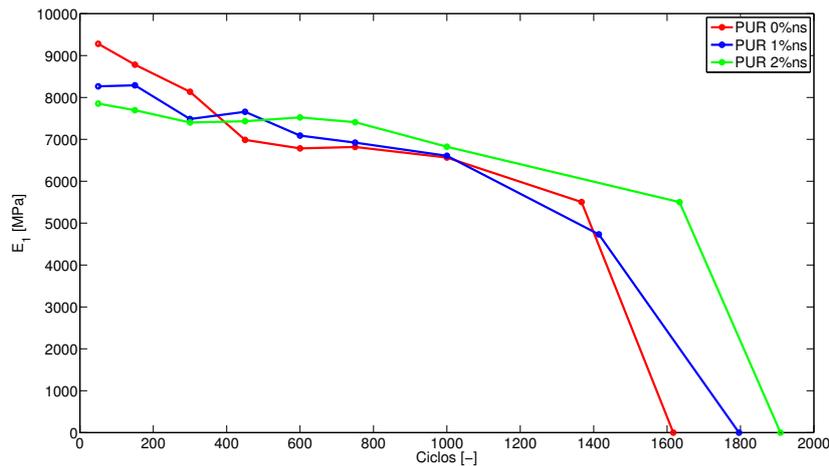


Figura 53: Degradación de E_1 para matriz poliuretánica sin nanocarga.

En las siguientes figuras se muestran algunas fotos ópticas de los materiales. Aparece claro como, al aumentar del los ciclos, se empieza a ver la degradación de su integridad estructural.

En la fig.54 se muestra la superficie de la probeta de matriz poliuretánica después de 600 ciclos. Se identificó la zona de inicio de falla y su progresiva propagación (1400 ciclos).

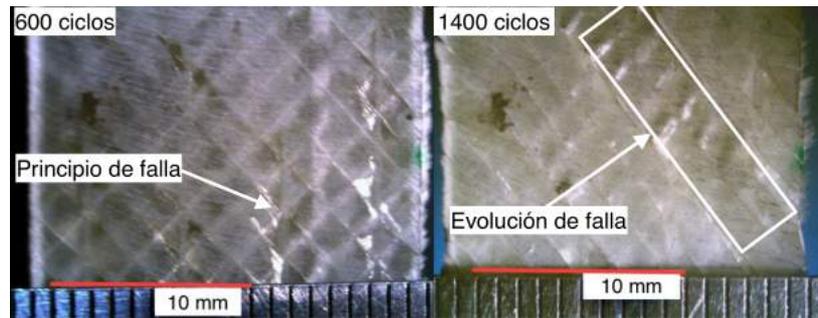


Figura 54: Enfoque óptico con lupa 10X : superficie de probeta de PUR en diferentes ciclos.



Figura 55: Probeta de PUR (1%ns) a los 1400 ciclos.

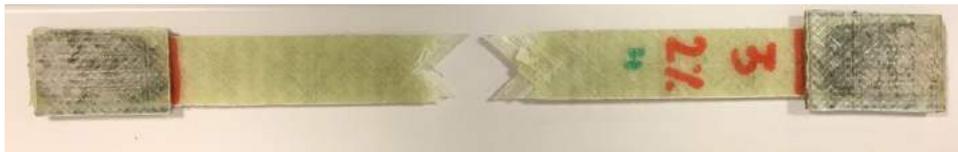


Figura 56: Probeta de PUR (2%ns) al término del ensayo de fatiga (Cálculo E_1 residual).

7.4. Degradación del índice de fatiga

Entre los varios métodos que se pueden utilizar para describir el crecimiento del daño, la "degradación del índice de fatiga" fue el que se aplicó en este estudio.

La degradación del índice de fatiga, D , está definida como:

$$D = 1 - \frac{E_r}{E_o} \quad (23)$$

Donde E es el módulo de la probeta, con los índices o y r que se refieren, respectivamente, al estado sin daño y al valor residual después de un número de ciclos definidos. D puede variar entre 0 y 1. Un bajo valor de D significa que hay una pequeña reducción del módulo por fatiga. Entonces, D es una medida macroscópica del daño por fatiga porque los cambios estructurales a escala microscópica (debido a ruptura de matriz, ruptura fibra/matriz interfacial, etc.) se manifiestan como una degradación macroscópica del módulo [27] y [28].

La fig.57 muestra la degradación del índice de fatiga, D , graficado en función de los ciclos de fatiga para diferentes porcentajes de nanosílice. La velocidad de daño parece ser

menor para materiales que presentan mayor contenido de nanosílice. El punto de transición de este comportamiento está cerca de los 400 ciclos.

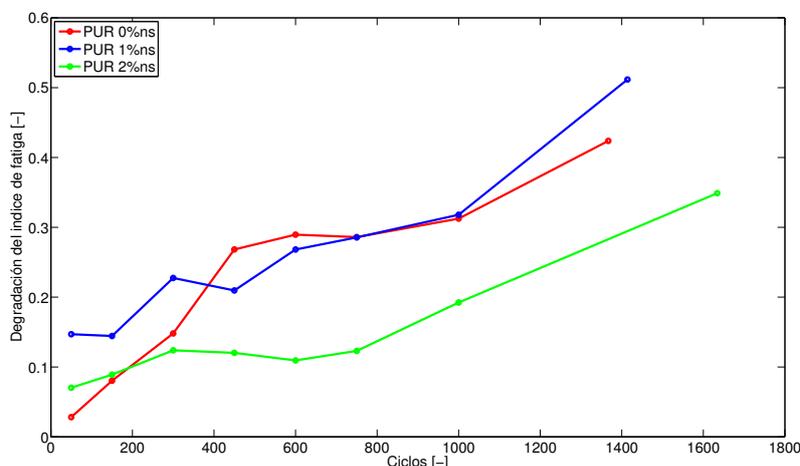


Figura 57: Degradación del índice de fatiga en función del porcentaje de nanosílice.

7.5. Caracterización óptica

El análisis óptico es una herramienta importante de la investigación de materiales, para resolver problemas, analizar fracturas, desarrollar materiales avanzados y controlar la calidad. La microscopía es usada desde hace décadas para facilitar la comprensión de la micro y macroestructura de los compuestos reforzados con fibras.

7.5.1. Análisis SEM

El microscopio electrónico de barrido (SEM) permite producir imágenes, en alta resolución, de una superficie. En general se trabaja dentro de un intervalo amplio de aumentos lo cual simplifica el análisis topográfico de una fractura, de modo que se pueden definir los mecanismos microscópicos de la misma.

Como ya se ha apuntado con anterioridad, dentro de la lámina, los siguientes fenómenos pueden provocar un daño microestructural : rotura de fibras, formación de grietas en la matriz, rotura de la interfase entre fibra-matriz y pandeo de la fibra bajo esfuerzos de compresión. Además, se debe considerar el daño entre láminas sobretodo el despegue entre láminas adyacentes o delaminación [9].

Existen muchos mecanismos de daño, y sus interacciones son complejas. Se debe hablar de la distribución en el material de los mecanismos anteriormente definidos como deterioro microestructural y no de una sola grieta que se propaga. En los instantes previos a la rotura, un laminado sometido a fatiga se puede imaginar como un material que contiene una fracción considerable de fibras rotas, abundantes grietas en la matriz, y en el que se ha producido el deslizamiento fibra-matriz en diversas zonas y con delaminaciones entre sus distintas láminas. En las fotos siguientes se muestran algunos mecanismos de daño

encontrados para estos materiales. En particular se analizó la superficie fracturada de cada material en función del porcentaje de sollicitación.

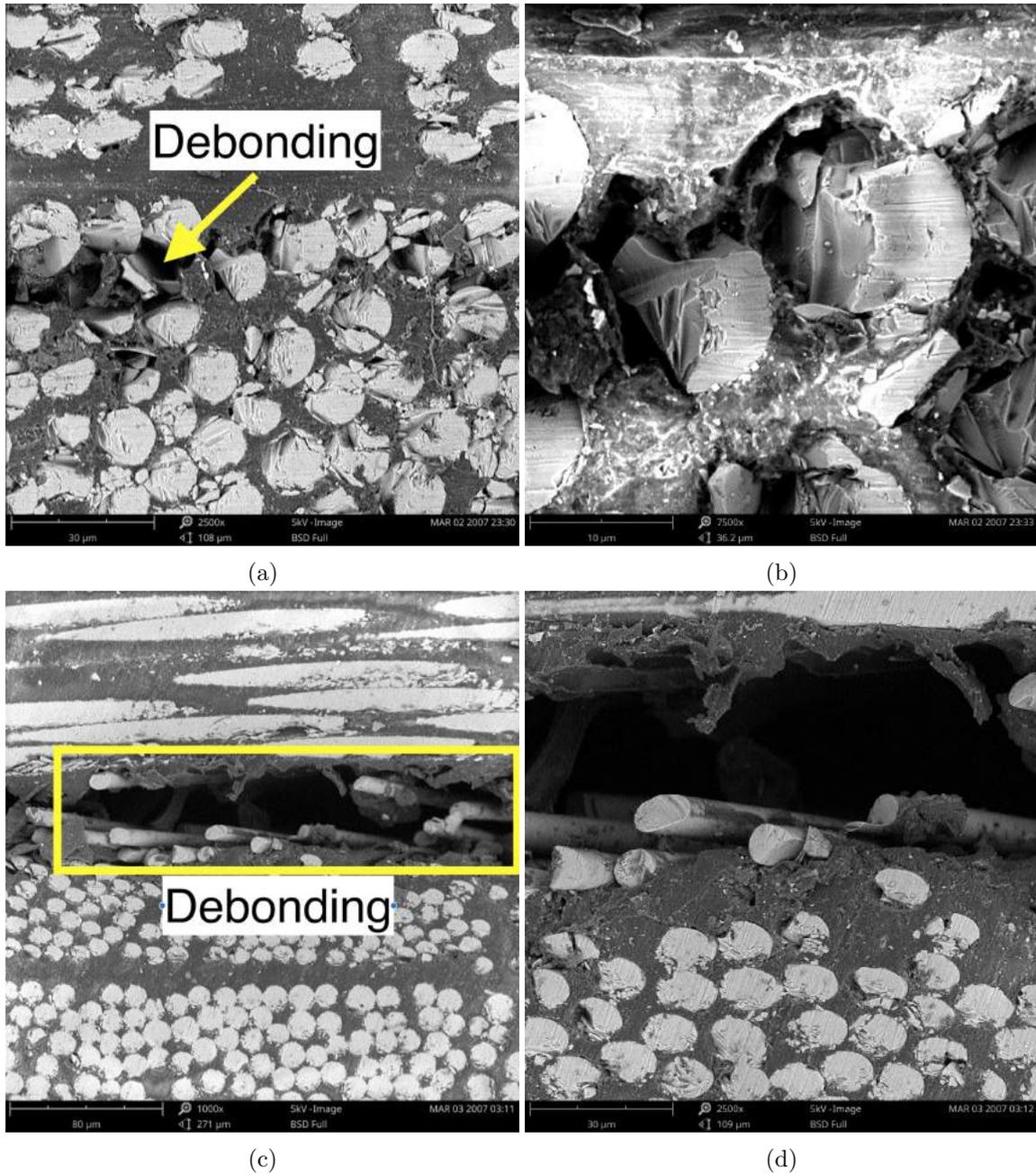
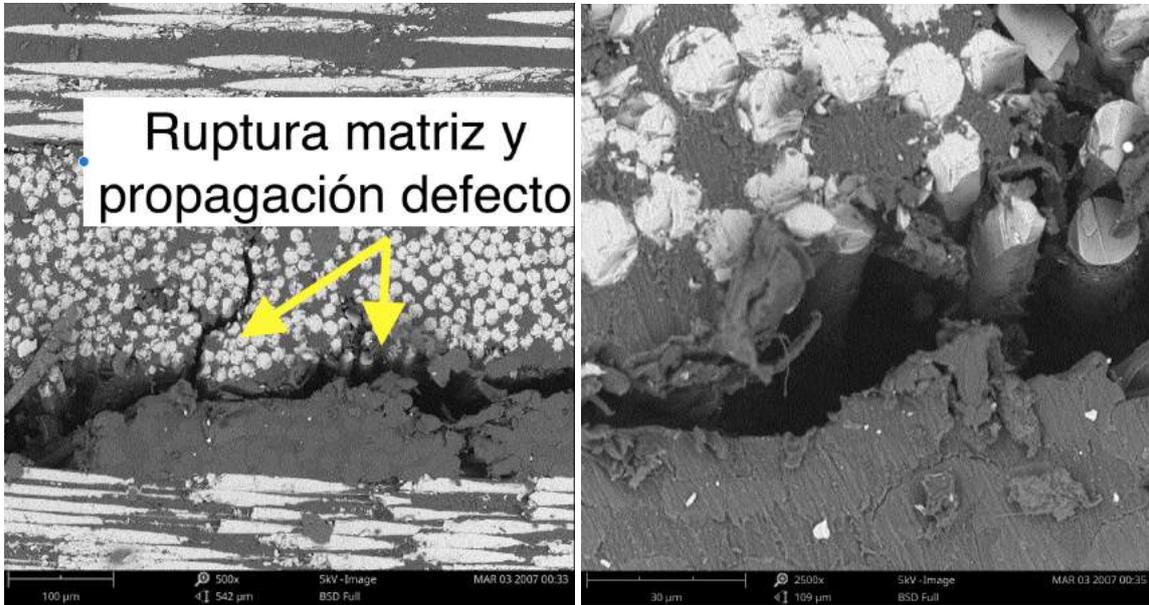
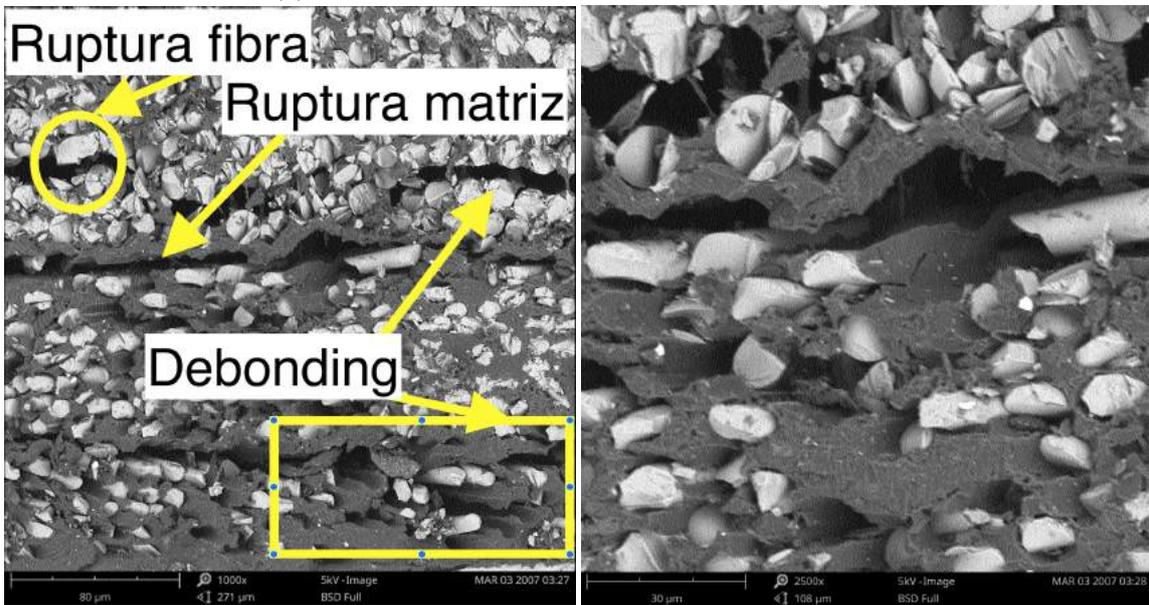


Figura 58: PUR sin nanosílice, 58a y 58b : 60%UTS, 58c y 58d : 80%UTS,



(a)

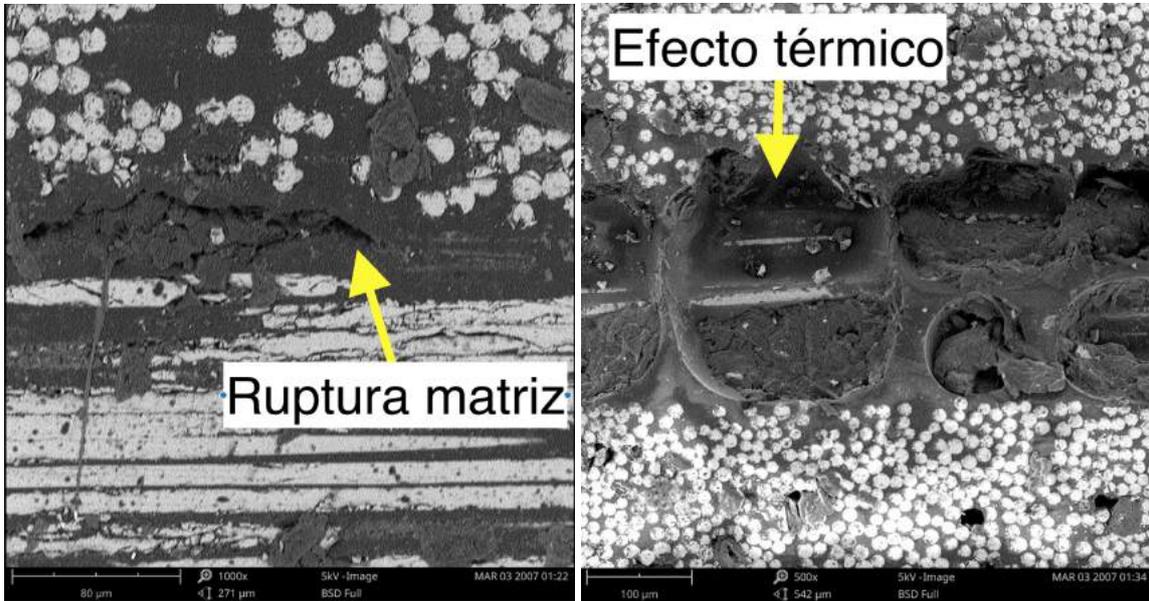
(b)



(c)

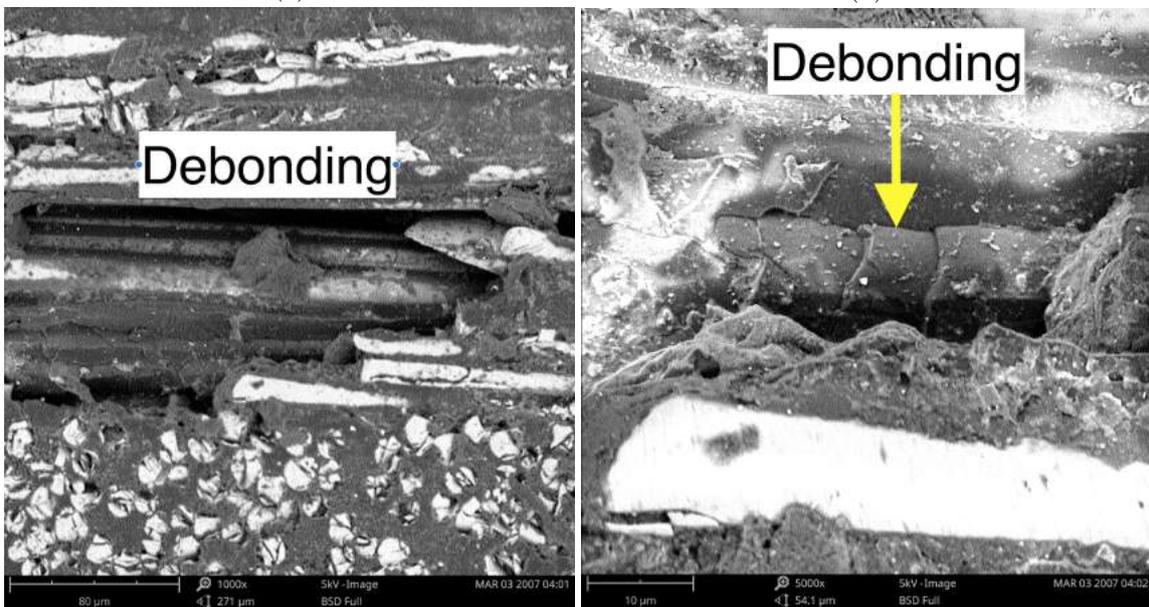
(d)

Figura 59: PUR con 1% nanosilice, 59a y 59b : 60%UTS, 59c y 59d : 80%UTS,



(a)

(b)



(c)

(d)

Figura 60: PUR con 2% nanosilice, 60a y 60b : 60%UTS, 60c y 60d : 80%UTS,

8. Conclusiones

En esta investigación se analizaron los comportamientos frente a cargas estáticas y variables de materiales compuestos de matriz poliuretánica simple y nanocargada. Las deducciones más relevantes fueron las siguientes :

1. Complicación del proceso de impregnación de fibra al aumentar el porcentaje de nanocarga debido al aumento de la viscosidad de la resina.
2. Comportamiento marcadamente viscoelástico de la resina PUR. Este efecto se ve ampliado al aumentar la carga así como con el incremento de la frecuencia de ensayo.
3. En la región de bajo número de ciclos sería conveniente controlar los ensayos de fatiga por deformación en vez de por carga.
4. Las propiedades estáticas de PUR sin nanocarga muestran valores mejores. Por lo menos son las más repetibles. Es decir que hay menor variabilidades en las muestras fabricadas.
5. El efecto positivo de la nanosilice se empieza a ver para niveles de tensiones reducidos (50% UTS o menos).
6. El primer módulo (E_1) para nanocompuestos presenta valores más bajos en los primeros ciclos, pero manifiesta una velocidad de degradación menor.

Agradecimientos

Este proyecto no se podría haber realizado sin el apoyo de mucha gente, en un principio a mi tutor Leonel Matías Chiacchiarelli por su dirección y también por su paciencia.

A mi co-tutor Nicolás Andrés Oyarzábal por la contribución al desarrollo de las pruebas, y su seguimiento.

Al ITBA por financiar el trabajo realizado en esta tesis.

A Matías Nonna de Huntsman por proveer los insumos de poliuretano.

Asimismo, quisiera expresar mi agradecimiento a todos quienes estuvieron vinculados de alguna manera a este proyecto.

Referencias

- [1] S. U. Khan, A. Munir, R. Hussain, and J.-K. Kim, “Fatigue damage behaviors of carbon fiber-reinforced epoxy composites containing nanoclay,” *Composites Science and Technology*, vol. 70, no. 14, pp. 2077–2085, 2010.
- [2] B. K. H., *Fatigue characteristics of reinforced-plastics laminates subjected to axial loading*. Modern Plastics, 1964.
- [3] B.-S. Chiou and P. E. Schoen, “Effects of crosslinking on thermal and mechanical properties of polyurethanes,” *Journal of applied polymer science*, vol. 83, no. 1, pp. 212–223, 2002.
- [4] B. Harris, *Fatigue in composites: science and technology of the fatigue response of fibre-reinforced plastics*. Woodhead Publishing, 2003.
- [5] A. P. Vassilopoulos and T. Keller, *Fatigue of fiber-reinforced composites*. Springer Science & Business Media, 2011.
- [6] CompoTech, “Composite characteristics @ONLINE.”
- [7] J. A. Mayugo Majó, *Estudio constitutivo de materiales compuestos laminados sometidos a cargas cíclicas*. Universitat Politècnica de Catalunya, 2003.
- [8] G. Sims and D. Gladman, “Effect of test conditions on the fatigue strength of a glass-fabric laminate: part a-frequency,” *Plastics and Rubber: Materials and Applications*, vol. 3, no. 5, pp. 41–48, 1978.
- [9] S. Pagès, J. Costa, J. Mayugo, and N. Blanco, “Tratamiento de la fatiga en el diseño estructural con materiales compuestos..”
- [10] W.-F. Wu, L. Lee, and S. Choi, “A study of fatigue damage and fatigue life of composite laminates,” *Journal of Composite Materials*, vol. 30, no. 1, pp. 123–137, 1996.
- [11] E. Barbero, “Introduction to composite materials design. taylor & famcos,” *Ann Arbor, MI*, 1998.
- [12] I. M. Daniel, O. Ishai, I. M. Daniel, and I. Daniel, *Engineering mechanics of composite materials*, vol. 3. Oxford university press New York, 1994.
- [13] J. Mandell, F. McGarry, A.-Y. Hsieh, and C. Li, “Tensile fatigue of glass fibers and composites with conventional and surface compressed fibers,” *Polymer composites*, vol. 6, no. 3, pp. 168–174, 1985.
- [14] L. M. Chiacchiarelli, I. Puri, D. Puglia, J. M. Kenny, and L. Torre, “The relationship between nanosilica dispersion degree and the tensile properties of polyurethane nanocomposites,” *Colloid and Polymer Science*, vol. 291, no. 12, pp. 2745–2753, 2013.
- [15] M. Madrid *et al.*, “Tecnología de la adhesión,” *Loctite España Madrid*, 1997.

- [16] C. Rudd, A. Long, K. Kendall, and C. Mangin, *Liquid moulding technologies: Resin transfer moulding, structural reaction injection moulding and related processing techniques*. Elsevier, 1997.
- [17] Z. Chai, B. Shi, J. Lu, and Z. Guo, “Non-darcy flow in disordered porous media: A lattice boltzmann study,” *Computers & Fluids*, vol. 39, no. 10, pp. 2069–2077, 2010.
- [18] “Rimline® sk 97010 polyol,” *Enriching lives trough innovation*.
- [19] D. AsTM, “3479,” *Standard test method for tension-tension fatigue of polymer matrix composite materials*, 2007.
- [20] C. L. Werner, *Double-diffusive fingering in porous media*. The Florida State University, 2007.
- [21] D. Astm, “3039,” *Standard test method for tensile properties of polymer matrix composite materials*, p. 10, 2000.
- [22] M. Ramulu and D. Arola, “Water jet and abrasive water jet cutting of unidirectional graphite/epoxy composite,” *Composites*, vol. 24, no. 4, pp. 299–308, 1993.
- [23] “Dipoxit 315/ dicure 315,” *ep-systems*.
- [24] L. A. Carlsson, D. F. Adams, and R. B. Pipes, *Experimental characterization of advanced composite materials*. CRC press, 2014.
- [25] S. C. Khatri and M. J. Koczak, “Thick-section as4-graphite/e-glass/pps hybrid composites: Part i. tensile behavior,” *Composites science and technology*, vol. 56, no. 2, pp. 181–192, 1996.
- [26] D. Moore, “Long-term mechanical properties of aromatic thermoplastic continuous fibre composites: Creep and fatigue,” *Carl Hanser Verlag, Advanced Thermoplastic Composites: Characterization and Processing(Germany), 1993,*, pp. 193–225, 1993.
- [27] J. Masters and K. Reifsnider, “An investigation of cumulative damage development in quasi-isotropic graphite/epoxy laminates,” in *Damage in Composite Materials: Basic Mechanisms, Accumulation, Tolerance, and Characterization*, ASTM International, 1982.
- [28] A. L. Highsmith and K. L. Reifsnider, “Stiffness-reduction mechanisms in composite laminates,” in *Damage in Composite Materials: Basic Mechanisms, Accumulation, Tolerance, and Characterization*, ASTM International, 1982.