



Instituto Tecnológico
de Buenos Aires

*Fabricación y ensayo de cascos de fibra de
carbono y matrices epoxi y poliuretano*

Alumno: Espíndola, Rodrigo Javier.

Tutor: Chiacchiarelli, Leonel Matías.

Febrero 2019

Contenidos

Resumen	3
1. Introducción.....	4
2. Materiales y Métodos	12
2.1 Estándares de ensayos utilizados.....	12
2.2 Preparación de muestras poliméricas	13
2.2.1 Herramientas utilizadas para la preparación de muestras poliméricas	13
2.2.2 Procedimiento de preparación de precursores poliméricos	15
2.2.3 Procedimiento de dispersión de las nanopartículas	15
2.3 Diseño y fabricación de molde para la obtención de placas mediante CRTM.....	16
2.4 Preparación de probetas de material compuesto	17
2.4.1 Herramientas utilizadas para la preparación de laminados	17
2.4.2 Procedimiento para la síntesis de placas de material compuesto.....	18
2.5 Ensayo a flexión de probetas de matriz.....	18
2.6 Ensayo a tracción de probetas de material compuesto	19
2.7 Ensayos a impacto de cascos	19
3. Resultados y discusión	21
3.1 Preparación de muestras poliméricas	21
3.2 Ensayos a flexión de matrices	22
3.3 Fabricación de placas de material compuesto.....	24
3.4 Corte de probetas y tracción de material compuesto	25
3.5 Evaluación de cascos ensayados a impacto	30
4. Conclusiones y recomendaciones	32
5. Referencias.....	33

Resumen

El objetivo del siguiente proyecto es el estudio y caracterización de diferentes materiales compuestos, aplicables a la construcción de carcasas de cascos de polo, más precisamente laminados de fibra de carbono y fibra de vidrio con matrices epoxi y poliuretano. Se evaluó el uso de nanosílice “Aerosil R8200” y dos tipos de nanoarcillas de producción nacional.

Para este fin, se tomó como base el tipo de laminado fabricado de Kohlenia, una empresa argentina que actualmente produce carcasas de cascos, utilizando resina epoxi reforzada con tejidos de fibra de carbono y vidrio. Kohlenia tiene la necesidad de mejorar el material utilizado a fin de lograr la fabricación de carcasas ligeras que puedan ser parte de cascos homologados acorde a estándares mundiales.

En este trabajo se evaluó la variación de las propiedades mecánicas de los materiales, modificando solamente la matriz del material compuesto. Se realizó un enfoque en la absorción de energía a fin de obtener información sobre la performance ante el impacto. Se planificó el estudio de 6 alternativas diferentes de matrices, a ser, epoxi, epoxi con nanosílice, epoxi con ambos tipos de nanoarcillas y poliuretano, poliuretano con nanosílice, poliuretano con ambos tipos de nanoarcillas.

Se realizaron ensayos de flexión en probetas de epoxi y poliuretano y ensayos de tracción con probetas de material compuesto, evaluando el efecto de las nanopartículas en sus propiedades (módulo elástico, tensión y deformación a rotura, absorción de energía).

Debido a resultados observados en ensayos de flexión de matrices se desestimó el uso de nanoarcillas y se evaluaron laminados con matrices epoxi, epoxi con nanosílice, poliuretano y poliuretano con nanosílice.

Para la realización de los ensayos de tracción, se fabricó un molde para extraer placas de material compuesto mediante el proceso de moldeo líquido C-RTM, de las cuales se cortaron las probetas utilizadas. Este molde fue diseñado en el software CAD “CATIA” y luego mecanizado en una fresadora CNC a partir de placas de aluminio.

Los ensayos de tracción fueron realizados con 3 velocidades de ensayo diferentes, 2, 20 y 100 mm/min a fin de determinar si existe alguna variabilidad de las propiedades de acuerdo con la velocidad de ensayo.

Por último, se realizó una evaluación cualitativa de la performance al impacto de 3 variantes de matrices, utilizando cascos fabricados con dichas matrices.

1. Introducción

El Polo es un deporte que se juega entre dos equipos, cada uno con 4 jugadores, que montados a caballo intentan llevar una pelota de madera o plástico hacia el arco del oponente. Sus orígenes se remontan a años inmemorables, ya que el torneo más antiguo data del año 600 a.c. [1]. El hecho de que sea un deporte que se juega a caballo produce que el jugador lleve una altura considerable respecto al suelo, y considerando la velocidad que puede alcanzar un caballo hace que este sea un deporte muy peligroso en el caso de la caída de un jugador. Es por este motivo, que surge la necesidad del uso del casco. Sumado a la ocurrencia de accidentes fatales en los últimos años [2], es el motivo de la aparición de entes que certifiquen la construcción de dichos cascos, como la “Hurlingham Polo Association”, en Reino Unido y la NOCSAE en EEUU.

Un casco de polo típico (Fig. 1a), está compuesto de una carcasa, un relleno de espuma (Fig. 1b), y recubrimientos estéticos.

La carcasa del casco es una parte importante frente a un accidente por impacto ya que debe ser capaz de distribuir la fuerza de dicho impacto en un área lo más grande posible, reduciendo la presión recibida por la cabeza del jugador. La misma no es la que amortigua la energía del impacto, sino que debe ser capaz de transmitir ésta a la espuma, la cual es el medio por el cual se la disipa. Es por este motivo que el material y el diseño de la carcasa debe ser lo suficientemente rígido y resistente, como para mantener su forma durante el impacto. Sumando como requerimiento el hecho de que el casco debe ser lo más ligero posible, para una mayor comodidad del polista, genera un muy buen campo de aplicación de los materiales compuestos de matriz polimérica.

A fin de poder homologar un casco, se debe realizar una serie de ensayos determinados en estándares como los NOCSAE [3; 4]. Dichas normas definen un índice de severidad (SI), el cual se calcula a partir de la aceleración medida y el tiempo transcurrido durante el impacto.

El estándar NOCSAE ND 050 [4], detalla 3 tipos de pruebas a ser realizadas a aquellos cascos que se deseen homologar. El primer ensayo pone a prueba la correa del casco, a fin de determinar que el mismo permanezca en buen contacto con la cabeza del polista. El segundo ensayo consiste en una prueba de estabilidad del casco, en la cual se lo ajusta a un soporte y se tira rápidamente de un extremo de este, a fin de determinar que el mismo no rote respecto a la cabeza del usuario y que permanezca en una posición adecuada. Los últimos ensayos son ensayos de impacto y para esto NOCSAE define 42 ensayos con diferentes posiciones de impacto, velocidades, e incluso temperaturas del casco.

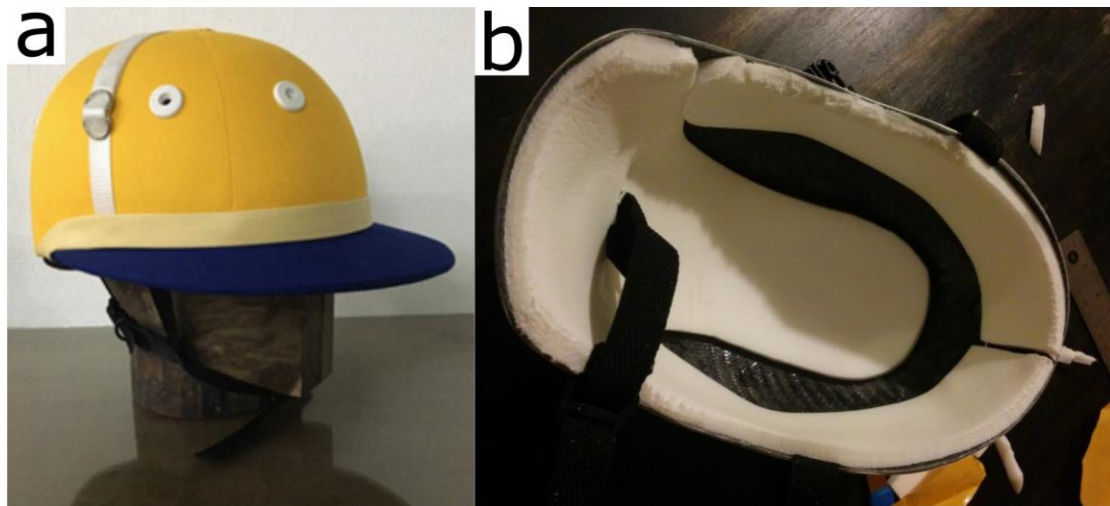


Fig. 1: (a) Casco de polo terminado. (b) Relleno de espuma típico de un casco de polo, adaptado de [5].

En la mayoría de las fábricas de cascos de polo, se recurre a métodos simples como la laminación manual para fabricar carcasas de materiales compuestos. La laminación manual, en contraposición a otros métodos como RTM o C-RTM, no permite la optimización del proceso productivo ni del producto final, como se explicará más adelante. Esto ocasiona que el fabricante deba utilizar factores de seguridad más amplios para poder certificar sus cascos, por lo que el laminado resultante es más pesado.

Es muy común en el mundo del polo que los jugadores recurran a la utilización de cascos no homologados, a fin de tener mayor comodidad, ya que son más livianos [6]. Esto es un gran problema y por ende está muy justificado el desarrollo de cascos utilizando métodos de fabricación más avanzados, a fin de poder garantizar la seguridad y también la comodidad del usuario.

En el caso de la empresa argentina Kohlenia, se realiza la fabricación de carcasas para cascos de polo construidas con un sándwich de dos láminas de fibra de carbono y una lámina de fibra de vidrio con matriz de resina epoxi. La fibra de carbono, por su lado aporta la ventaja de ser un laminado ligero de considerable rigidez y con una imagen muy agradable a la vista, normalmente llamada en inglés “Carbon Fiber Look”. Por otro lado la fibra de vidrio, aunque una lámina notablemente más pesada que las de carbono, aporta una gran tenacidad al laminado, lo que mejora notablemente su performance ante el impacto, como se observó en [7].

El proceso utilizado para la fabricación de estas carcasas en Kohlenia es una variante de RTM (Resin Transfer Moulding), llamado C-RTM, y esto otorga una fuerte ventaja competitiva respecto al resto de las empresas fabricantes de carcasas de cascos.

RTM es un proceso del tipo moldeo líquido de compuestos, en el cual se utiliza un molde cerrado, que permite obtener laminados compuestos de estructuras complejas, con relativamente bajos tiempos de proceso y excelente terminación superficial [8; 9; 10].

El proceso consiste en colocar los refuerzos (fibras) adentro del molde, el cual una vez cerrado recibe una inyección de la matriz en estado líquido a través de un agujero destinado a tal fin, con una presión normalmente menor a 7 bar, impregnando a todo el volumen del laminado. El aire escapa a través de agujeros que posee el molde. Se muestra un diagrama esquemático del proceso en la Fig. 2.

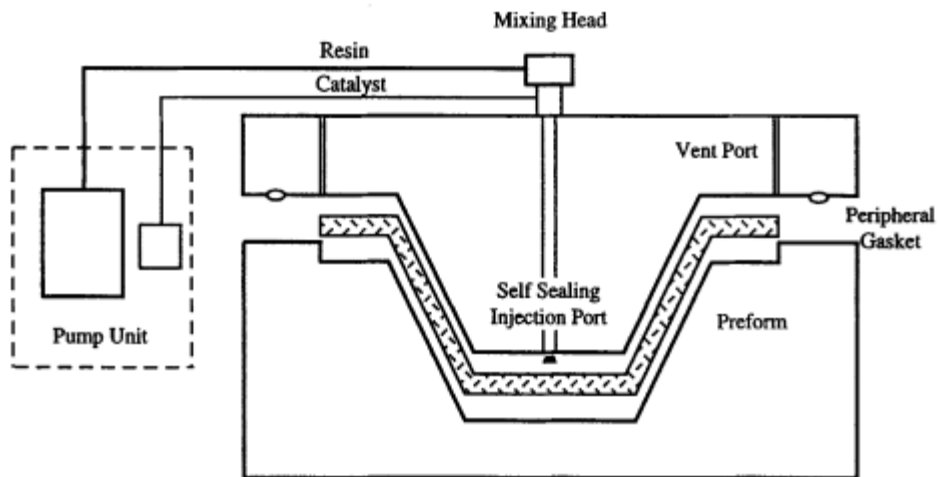


Fig. 2: Diagrama esquemático del proceso RTM, adaptado de [9].

Por otro lado, la laminación manual, es un proceso sumamente simple, en el cual se utiliza un molde abierto, se colocan las láminas de refuerzo y se agrega manualmente la matriz, con ayuda de rodillos.



Fig. 3: Laminación manual, adaptado de [10].

La laminación manual, en contraposición a RTM, es un proceso mucho más sencillo y económico, pero que posee grandes desventajas, como por ejemplo; baja fracción en volumen de refuerzo, alto contenido de zonas secas (void content), gran dependencia de la habilidad del operario, liberación al ambiente de compuestos volátiles que acarrearán posibles problemas de salud a los operadores [10].

Esto hace que RTM sea un proceso mucho más adecuado para la fabricación de piezas como las carcasas de cascos, ya que posee entre otras cosas: un muy buen acabado superficial, mejores tolerancias, ciclos más rápidos y repetibles, y comparado a otros procesos de manufactura a molde cerrado es un proceso relativamente económico [9]. La productividad de este proceso, es mucho mayor al de la laminación manual, observando tiempos de proceso hasta un 50% menor [11].

La variante C-RTM utiliza también un molde cerrado, y el proceso es muy similar, pero con la considerable diferencia de que la impregnación de la resina en el laminado no viene dada por la presión de inyección, sino que previo a cerrar por completo el molde se agrega la matriz en estado líquido, y la fuerza de cerrado del molde es la que otorga la presión para el flujo de matriz, impregnando a las láminas (Fig. 4) [12].

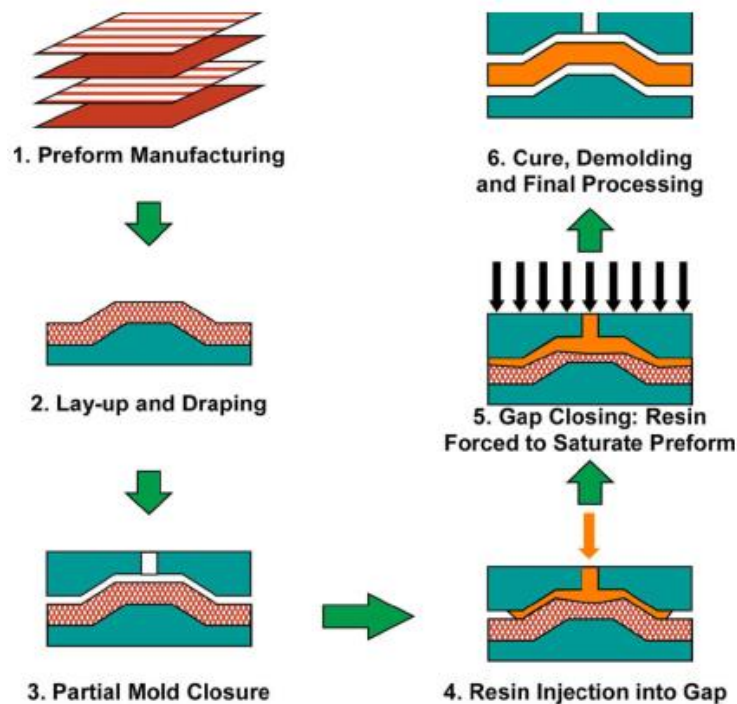


Fig. 4: Esquema del proceso CRTM, adaptado de [12].

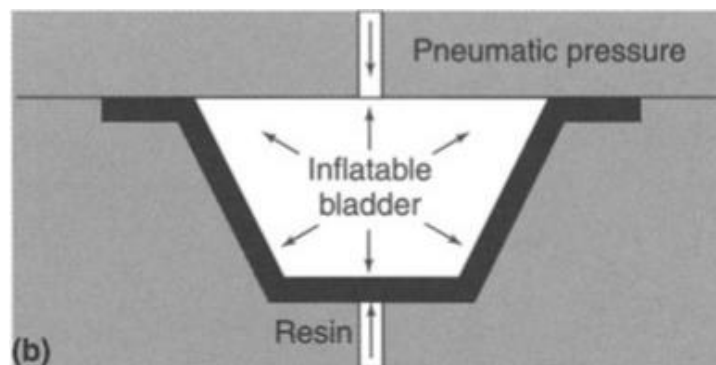


Fig. 5: Proceso RTM utilizando una vejiga inflable en reemplazo de la parte macho del molde, adaptado de [9].

En Kohlenia se utiliza este proceso, pero en vez de poseer la parte macho del molde se utiliza una vejiga inflable, la cual se infla con aire y toma la forma del molde provocando el flujo de la matriz, similar a lo observado en Fig. 5. En este proceso en particular, la resina no ingresa al molde por un agujero, sino que se agrega manualmente previo al cierre del molde.

La máquina utilizada para este fin en Kohlenia se puede apreciar en la Fig. 6(a). La presión de aire utilizada en este caso es de 5 bar. En la Fig. 6(b-e) se pueden apreciar los pasos de la fabricación de las carcasas; colocación de láminas, volcado de resina y pieza final ya desmoldada.

Respecto a la nanotecnología se puede comentar que el uso de nanopartículas en materiales compuestos comenzó a ser estudiado a principios de los años 1990 en Toyota, reportando mejoras en las propiedades térmicas y mecánicas de polímeros [13]. Se observan resultados muy alentadores respecto al uso de estas, como para citar un ejemplo, una mejora del 23% en tenacidad a la fractura con una dispersión de tan sólo 1% de nanosilicatos en un sistema fibra de vidrio y resina vinil éster, y una mejora del 8% en resistencia interlaminar (ILSS) [14].

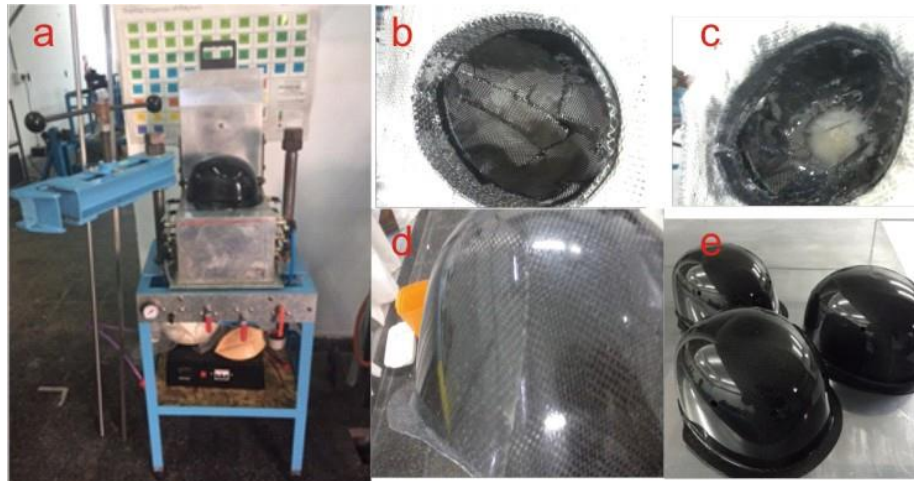


Fig. 6: (a) Máquina utilizada para la fabricación de carcasas de cascos en Kohlenia. (b,c,d,e) Etapas del proceso de fabricación.

La principal diferencia del uso de nanopartículas versus micropartículas, es la mínima cantidad que se requiere para modificar las propiedades mecánicas de un polímero, ya que en nanopartículas, con agregar cantidades de entre 1 y 2% se suelen observar notables cambios, mientras que para micropartículas, se necesita alrededor de un 20%. Además, las micropartículas pueden tener efectos negativos en cuanto a la tenacidad a la fractura de un polímero; ya que su tamaño es mayor a la longitud de fisura crítica. En cambio, las nanopartículas, siendo tan pequeñas no son capaces de iniciar una falla de dicho tipo [15].

Un comportamiento interesante que se ha observado en polímeros nanoestructurados es la mayor dificultad que éstos otorgan a la propagación de fisuras, conforme a lo estudiado en [16]. Dicho mecanismo consiste en que los aglomerados de partículas de cierto tamaño, pero con una distancia grande entre partículas otorgan un camino tortuoso para la propagación de fisuras mejorando a la matriz en dicho aspecto.

Otra gran ventaja de las nanopartículas respecto a las micropartículas, es que las últimas, poseen un aumento considerable de la viscosidad del polímero previo a la cura, lo que hace más complicado su procesamiento. Se ha observado que con nanopartículas de sílice, se pueden llegar a porcentajes elevados, como un 40% en peso sin observar un aumento considerable de la viscosidad del polímero [17].

La dispersión de nanopartículas es un proceso mayoritariamente físico, en el cual se busca que estas se esparzan homogéneamente en todo el volumen del polímero en cuestión, no permitiendo que las mismas se agrupen en tactoides, es decir pequeñas aglomeraciones. Para esto se utilizan máquinas diseñadas para tal fin, normalmente conformadas por una cámara de vacío donde se coloca el polímero y las nanopartículas, y un eje con un dispersor que agita la mezcla.

Un principal problema surge con el hecho de que estas partículas por naturaleza son hidrofílicas, lo que produce una mala compatibilidad de estas con los polímeros convencionales [8]. Es por este motivo que, por ejemplo, la nanosílice utilizada en este proyecto (AEROSIL R8200) posee un tratamiento para producir la hidrofobización de las mismas.

En el caso de las nanoarcillas, como la montmorillonita, las partículas de entre 6 y 10 μm de espesor se componen alrededor de 3000 o más capas de silicatos de alrededor de 1nm de espesor cada una

(las dimensiones laterales pueden ser de hasta 2 μm). El proceso de dispersión en este caso consiste en lograr que estas láminas se separen, permaneciendo homogéneamente dispersas en todo el volumen del polímero. A este fenómeno se lo nombra exfoliación de las nanoarcillas, y es lo que debe ocurrir para una dispersión exitosa (ver Fig. 7 c) [8]. Para que la exfoliación sea factible, se agregan a estas partículas un modificador orgánico, normalmente sales de amonio cuaternario, las cuales reemplazan a los cationes que se encuentran en los espacios interlaminares, incrementando la distancia interlaminar y haciendo así posible la exfoliación. Esto también produce que las mismas se tornen hidrofóbicas, como ejemplo se puede comentar que el porcentaje de absorción de agua de una de las arcillas utilizadas es de sólo un 2% comparado a un 18% de la arcilla sin tratar. Para un mayor detalle del proceso, se recomienda consultar las Ref. [18; 19].

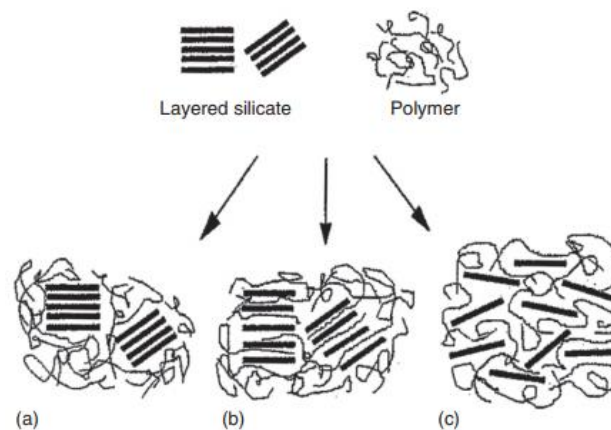


Fig. 7: (a) Dispersión "intercalada" o "inmiscible" de nanoarcillas en matriz polimérica. (b) Dispersión intercalada. (c) Exfoliación de nanoarcillas. Adaptado de [8].

Kohlenia presenta una buena oportunidad para el uso de la nanotecnología, debido a que permitiría aumentar la tenacidad de su material compuesto permitiendo la optimización de este en cuanto a los refuerzos a utilizar, lo que se traduciría en una baja de costos otorgando mayor competitividad a su producto. Conforme a lo observado en [6] se esperan grandes mejoras, como lograr un compuesto un 20-40% más tenaz que el utilizado actualmente, lo que permitiría disminuir el espesor de la carcasa utilizando menos refuerzo y por ende bajando el costo de producción (Fig. 8).

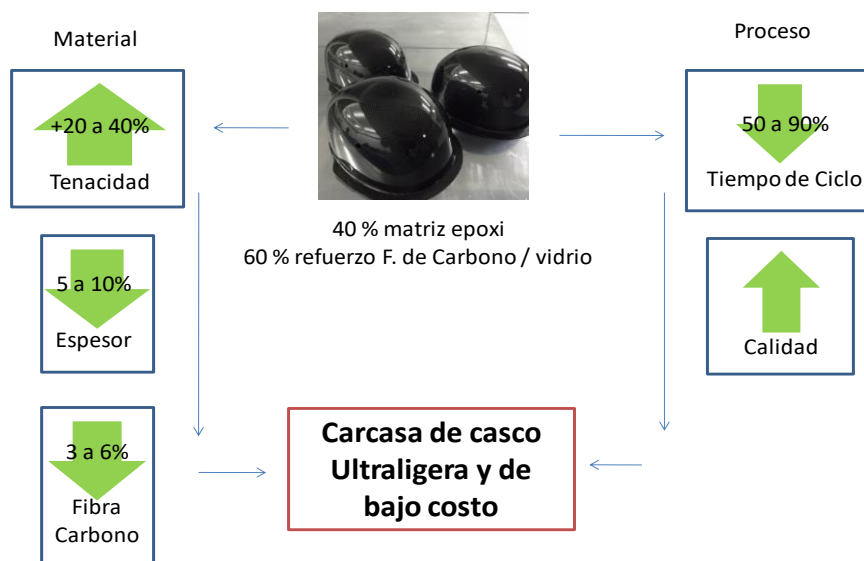


Fig. 8: Ventajas de la utilización de materiales compuestos con nanotecnología en Kohlenia, adaptado de [6].

Para entender los aspectos a estudiar en materiales compuestos, cuando la performance al impacto es de interés (ej. en este proyecto), existen numerosos estudios que explican los diversos mecanismos de falla de este tipo de materiales.

Para esto se distinguen 2 categorías de impacto, baja y alta velocidad. La respuesta al impacto de alta velocidad, se caracteriza por la propagación de las ondas de tensión en el material, en la cual el material no tiene tiempo a responder, produciendo un daño muy localizado. En el caso de impacto a baja velocidad, la respuesta de la estructura es global, ya que las ondas de tensión propagan hasta el contorno del elemento y reflejan varias veces durante el impacto [20; 21]. Por las características del impacto que requieren los estándares NOCSAE a fin de homologar un casco, en este proyecto es de importancia el impacto a baja velocidad.

Existen 3 principales modos de falla en materiales compuestos en impacto; falla en matriz, en la cual ocurren fisuras paralelas a las fibras debido a tensiones de tracción, compresión o corte, delaminación, producida por esfuerzos interlaminares, falla en fibras, cuando se supera la tensión admisible de las mismas [20; 21]. En [22] además se destacan modos adicionales, como fisuras en matriz intralaminas, separación de las fibras y la matriz y deslizamiento relativo entre fibras y matriz.

En [20; 22] se explica el rol de cada componente de un material compuesto en cuanto a su performance al impacto, los cuales se explican a continuación.

Respecto a la matriz, es la encargada de otorgar al laminado su resistencia a esfuerzos interlaminares, y es la que se debe mejorar a fin de evitar fisuras y delaminaciones. Su rol en un material compuesto no es para nada menor, ya que por ejemplo un compuesto que posee un daño por delaminación puede reducir la capacidad de soportar cargas del material en hasta un 50%. También la matriz posee gran influencia en la resistencia de un material compuesto luego de haber recibido daños por impacto, hallándose, por ejemplo, una correlación entre la deformación a la rotura de la matriz en ensayos de flexión y las propiedades a la compresión post-impacto del compuesto [22].

Según lo estudiado en [20; 23; 22], el modo de falla que ocurre con menor absorción de energía, es la delaminación. Se ha podido observar que la delaminación se produce por altos esfuerzos de corte interlaminares, y que siempre está precedida de fisuras en la matriz [23]. Por este motivo, en este proyecto se estudió la tenacidad de la matriz por sí sola, realizando ensayos a flexión, y es uno de los motivos del estudio de la utilización de nanopartículas.

En el caso de las fibras, son el elemento que soporta la carga, y que proveen al compuesto la principal resistencia y rigidez. En el caso de fibras de carbono, tienen una baja performance al impacto, debido a su baja deformación a la rotura (alrededor del 0.5%). La fibra de vidrio, si bien posee una menor rigidez, es capaz de absorber hasta 2 veces más energía elástica que la fibra de carbono [20].

En [22] se han analizado resultados de ensayos de Izod, y se los han comparado con los gráficos tensión-deformación extraídos de ensayos a tracción de dichos compuestos, y se encuentra una correlación entre la performance al impacto (ensayos Izod) y el área bajo la curva tensión-deformación (tenacidad). En base a esta observación, dicho estudio recomienda como un primer enfoque a la hora de analizar la performance al impacto de un compuesto analizar la tenacidad del mismo [22]. Por este motivo, en este proyecto, se realizaron ensayos a tracción de las distintas especies de materiales compuestos fabricados, y se evalúa el área bajo la curva de los gráficos tensión-deformación.

Otro aspecto preponderante en la performance al impacto de un compuesto es la interfaz fibra-matriz, ya que ésta afecta a la tenacidad del compuesto, y por este motivo es que las fibras se tratan superficialmente a fin de mejorar la adhesión con la matriz [22; 20]. Se ha observado hasta un aumento de 4 veces la energía requerida para generar daños en un estudio citado en [20], debido a una mejora en el tratamiento superficial de las fibras. En el caso de este proyecto, no se indagó en este tema, y simplemente se utilizaron los materiales ya utilizados en Kohlenia.

En este proyecto, se estudia además si existe alguna correlación entre las propiedades del material (módulo elástico, resistencia y tenacidad) y la velocidad del ensayo, con velocidades de deformación entre $3 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ y $1.6 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$. Existen varios estudios a fin de observar la variabilidad de las propiedades en contraposición a la velocidad de los ensayos, pero en dichos estudios utilizan velocidades de deformación mucho mayores a las utilizadas en este proyecto, llegando a valores de 10^3 s^{-1} . Se observan distintos resultados, en la mayoría de los casos se observa un aumento de las propiedades con mayores velocidades de deformación, aunque en otros estudios se concluye que las propiedades prácticamente no varían con el aumento de la velocidad del ensayo. Para mayor información se recomienda consultar [24], en el cual se resumen varios estudios sobre el tema.

2. Materiales y Métodos

En esta sección se explicarán todos los materiales utilizados; insumos y herramientas, así como también todos los procedimientos llevados a cabo y estándares utilizados como guía para la realización de los distintos ensayos.

2.1 Estándares de ensayos utilizados

- ASTM D790. Es una guía para la realización de ensayos a flexión de plásticos. La misma utiliza un esquema de ensayo a 3 puntos. Respecto a las dimensiones de la probeta a utilizar, especifica que la separación entre los 2 puntos inferiores (span) deberá ser 16 veces el espesor de las probetas. El ancho de las probetas, no deberá ser mayor a $\frac{1}{4}$ del span. Se fija una velocidad de deformación de 0.01 mm/mm/min, lo que teniendo en cuenta las dimensiones de las probetas utilizadas se traduce en una velocidad de ensayo de 2 mm/min. Esta norma fija los siguientes parámetros:

$\sigma_f = \frac{3PL}{2bd^2}$, donde σ_f es la tensión en la parte inferior y superior de la probeta, P es la fuerza aplicada, L el span del soporte, b el ancho de la probeta y d el espesor.

$\epsilon_f = \frac{6Dd}{L^2}$, donde ϵ_f es el cambio en la longitud de un elemento de la superficie inferior de la probeta a la mitad del span, o sea donde la mayor deformación ocurre. D es la máxima deflexión del centro de la probeta, d el espesor de la probeta y L es el span del soporte. El límite máximo de deformación fijado por esta norma para que el ensayo sea válido es de un 5%. Especifica un mínimo de 5 probetas a ensayar de cada especie estudiada.

- ASTM D3039. Este estándar fija el procedimiento para la obtención de propiedades mecánicas a la tracción de materiales compuestos de matriz polimérica. No especifica requisitos respecto a ancho o espesor de las probetas, sólo especifica que el largo mínimo de la misma debe ser la suma del largo dentro de las mordazas, 2 veces su ancho y la longitud del extensómetro en caso de que se use. Respecto al uso de tabs para los agarres, no especifica ningún requisito, sino algunas recomendaciones y para el caso de laminados no unidireccionales aconseja el uso de tela esmeril.

La velocidad recomendada para el ensayo es de 2 mm/min.

El cálculo de las propiedades del material, se hará de igual modo que en cualquier ensayo de

tracción siendo $\sigma = \frac{P}{A}$, donde σ es la tensión, P es la fuerza, y A el área de la sección de la

probeta. La deformación se calcula con la ecuación $\epsilon = \frac{\Delta L}{L_0}$, donde ΔL es la extensión medida y L_0 la longitud de la probeta.

2.2 Preparación de muestras poliméricas

Para las matrices epoxi, la resina utilizada fue DISTRALTEC Dicast 855. Como endurecedor (amina) se utilizó DISTRALTEC Dicure 343. Se eligió a esta resina debido a que es la misma que actualmente se utiliza en Kohlenia.

Para las matrices poliuretánicas, el poliol utilizado fue HUNTSMAN Rimline SK 97010 y el isocianato fue HUNTSMAN Suprasec 9702.

Las nanopartículas utilizadas fueron:

1. Aerosil R8200.
2. Nanoarcillas "N2". (ver Tabla 1)
3. Nanoarcillas "N3". (ver Tabla 1)

En la Tabla 2, y en Tabla 3 se listan los distintas muestras poliméricas sintetizadas:

Muestra	Modificador orgánico	CEC (meq/100 g arcilla)	Densidad (g/cm ³)	Absorción de agua (%)	d ₀₀₁ (Å)
N2	Amonio cuaternario	105	1.70	3	33.9
N3	Amonio cuaternario	105	1.60	2	18.6

Tabla 1: Composición de Nanoarcillas

Abreviación	Resina	Amina	Proporción p/p	Nanopartículas
EP 855	Dicast 855	Dicure 343	100:28	N/A
EP 855 N1	Dicast 855	Dicure 343	100:28	2% Aerosil R8200
EP 855 N2	Dicast 855	Dicure 343	100:28	2% N2
EP 855 N3	Dicast 855	Dicure 343	100:28	2% N3

Tabla 2: Precursores con sistema Epoxi.

Abreviación	Poliol	Isocianato	Proporción p/p	Nanopartículas
PU	Rimline SK 97010	Suprasec 9702	100:87	N/A
PU N1	Rimline SK 97010	Suprasec 9702	100:87	2% Aerosil R8200
PU N2	Rimline SK 97010	Suprasec 9702	100:87	2% N2
PU N3	Rimline SK 97010	Suprasec 9702	100:87	2% N3

Tabla 3: Precursores con sistema Poliuretano.

2.2.1 Herramientas utilizadas para la preparación de muestras poliméricas

Para la fabricación de estas muestras, se utilizó un molde de aluminio (Fig. 9), cerrado, con una apertura en la parte superior que permite el ingreso de resina. Las medidas internas son 120mm x 150 mm x 5mm. Un ejemplo de las placas extraídas se puede observar en la Fig. 11a.



Fig. 9: Molde utilizado para fabricación de placas de matriz.

Para la dispersión de nanopartículas, se utilizó una máquina de dispersión (Fig. 10), la cual posee una cámara de vacío, que puede ser calefaccionada, un eje con dispersor y un motor eléctrico con velocidad variable entre 3000 y 20000 rpm.



Fig. 10: Máquina utilizada para dispersión

Para el caso de sistemas sin dispersión de partículas, el equipo se utilizó para desgasar los componentes por separado, así como para asegurar una correcta mezcla de los respectivos sistemas y, finalmente, para realizar un último desgaseado antes de colocar la mezcla en el molde.

2.2.2 Procedimiento de preparación de precursores poliméricos

1. Se prepara la máquina para realizar la mezcla, para esto se enciende la bomba de vacío y se verifica el correcto funcionamiento de esta.
2. Se precalienta un horno a 125 °C.
3. Se definen las cantidades de resina/amina o poliol/isocianato a mezclar.
4. Se vierten ambos componentes en la cámara de la máquina.
5. Se mezclan con la válvula de la bomba de vacío abierta, y al menor número de RPM posibles (alrededor de 3000 RPM en este caso), durante 5 minutos.
6. Se vierte la mezcla en el molde a temperatura ambiente.
7. Se coloca el molde con la mezcla dentro del horno a 125 °C, con una termocupla para monitorear la temperatura más cerca de la mezcla.
8. Una vez que la temperatura llega a unos 90 °C se cronometran 5 minutos y se retira el molde.
9. Se deja enfriar.
10. Se desmolda la placa (Fig. 11a).
11. Se realiza una post-cura la placa en el horno a unos 100 °C durante 1 hora.
12. Se cortan las probetas utilizando una sierra eléctrica sin fin.

2.2.3 Procedimiento de dispersión de las nanopartículas

1. Se calcula el peso de nanopartículas para obtener la concentración del 2% en la mezcla final (Fig. 11b).
2. Se vuelca la resina, o el poliol en la cámara de la máquina, y se agregan lentamente las nanopartículas. Es muy importante mezclar en todo el proceso para evitar aglomeración de partículas que luego dificulten la correcta dispersión.
3. Se realiza una primera mezcla sin vacío, a 3500 rpm para que no haya pérdida de partículas a través de la bomba de vacío.
4. Se abre la válvula de la bomba de vacío.
5. Se sube la velocidad a 6000 rpm y se sostiene durante 5 minutos.
6. Se sube la velocidad a 10000 rpm y se sostiene durante 10 minutos.
7. Se baja la velocidad, y una vez detenido el motor se retira el vacío.

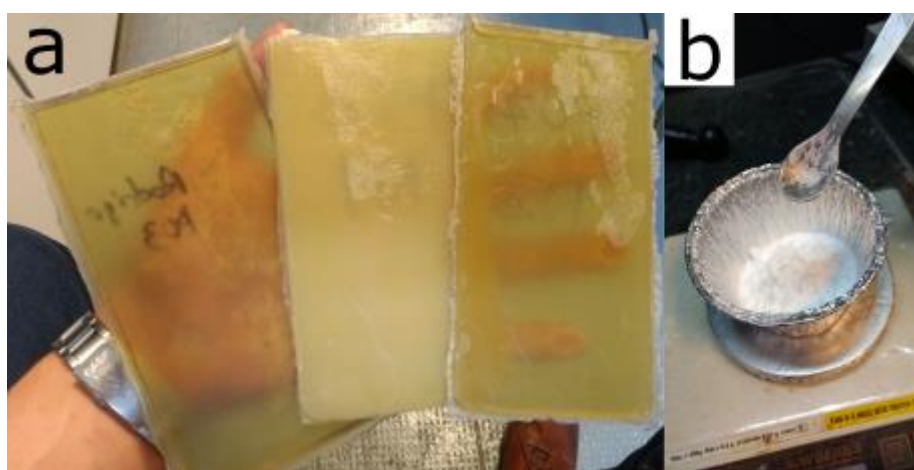


Fig. 11: (a) Placas fabricadas para el corte de probetas. (b) Medición de peso de nanosílice para posterior dispersión.

2.3 Diseño y fabricación de molde para la obtención de placas mediante CRTM

Para poder obtener en un laboratorio un material que sea representativo de lo manufacturado por Kohlenia en sus cascos, se concluyó que un molde plano sería óptimo para poder extraer probetas que puedan ser ensayadas a tracción.

Se diseñó entonces en un software CAD (CATIA) un molde cuadrado (Fig. 12), de 230mm de lado, el cual posee una pequeña “canaleta” de 10mm de ancho y 5mm de profundidad, para que el exceso de resina no vuelque fuera del molde. La capacidad para retener exceso de resina es de aproximadamente 50 cm³.

El mismo se fabricó a partir de 2 placas cuadradas de aluminio, las cuales se fresaron con la ayuda de una fresadora CNC. Se muestra el molde finalizado en la Fig. 13.

Las placas que se extraen de este molde son cuadradas de 185mm de lado (Fig. 14).

El desmolde puede realizarse de 2 modos, uno es utilizando tornillos con tuercas en los 4 agujeros que posee la parte superior, de manera de que cada conjunto tornillo tuerca vaya aumentando su longitud y así forzando la apertura del molde, o utilizando aire comprimido. Para esto, posee en el centro de la base y de la parte superior, dos agujeros roscados, los cuales normalmente se encuentran cerrados con un tapón, pero que sirven para un desmolde con aire comprimido en caso de que sea necesario.

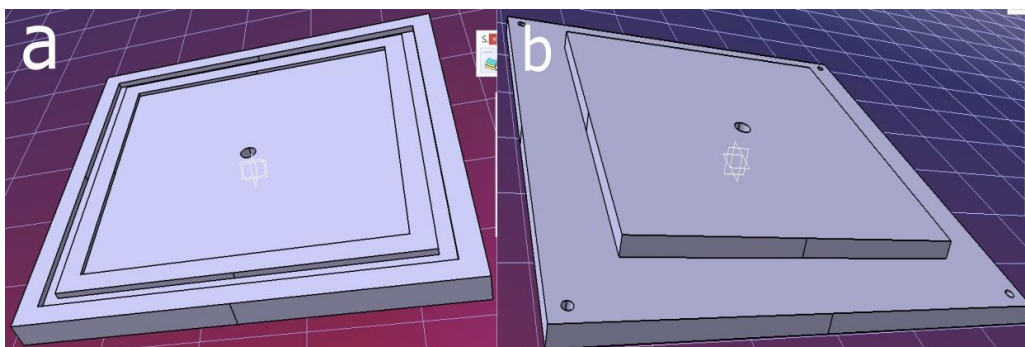


Fig. 12: (a) Base del molde diseñado en CATIA. (b) Tapa/Punzón del molde.



Fig. 13: Molde construido para la fabricación de placas de material compuesto. (izq.) Tapa/Punzón. (der.) Base. del molde.

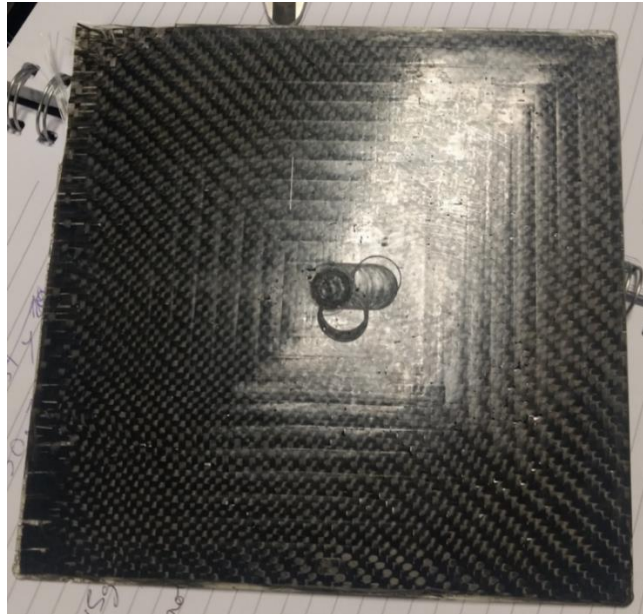


Fig. 14: Ejemplo de placa de material compuesto fabricada.

2.4 Preparación de probetas de material compuesto

Para esto se debió fabricar placas planas con el molde mostrado anteriormente, a partir de las cuales se cortan probetas para someter a ensayos de tracción.

El procedimiento para la fabricación de estas probetas es el mismo para todas las variantes sintetizadas, en este caso 4, para las cuales solamente varía la composición de la matriz y no el tipo de laminados usados. Hay que denotar que en esta parte del proyecto se cambió la resina Epoxi utilizada debido a la disponibilidad del proveedor, en el caso de las probetas de matriz se utilizó Dicast 855 mientras que en las probetas de material compuesto se utilizó Dicast 754.

Se muestra en Tabla 4 y Tabla 5 los distintos tipos de probetas fabricadas.

Abreviación	Resina	Amina	Proporción p/p	Nanopartículas
EP	Dicast 754	Dicure 343	100:28	N/A
EP N1	Dicast 754	Dicure 343	100:28	2% Aerosil R8200

Tabla 4: Laminados fabricados con matriz epoxi.

Abreviación	Poliol	Isocianato	Proporción p/p	Nanopartículas
PU	Rimline SK 97010	Suprasec 9702	100:87	N/A
PU N1	Rimline SK 97010	Suprasec 9702	100:87	2% Aerosil R8200

Tabla 5: Laminados fabricados con matriz PU.

Para los 4 casos se usaron 2 capas de twill de fibra de carbono de 200g/m², y 1 capa intermedia de roving de Fibra de Vidrio de 600 g/m².

2.4.1 Herramientas utilizadas para la preparación de laminados

Se utilizó una prensa CARVER modelo 3853-9 (Fig. 15a) la cual posee una fuerza máxima de prensado de 25 ton. La misma fue modificada en el ITPN para incluir calefacción en sus placas.

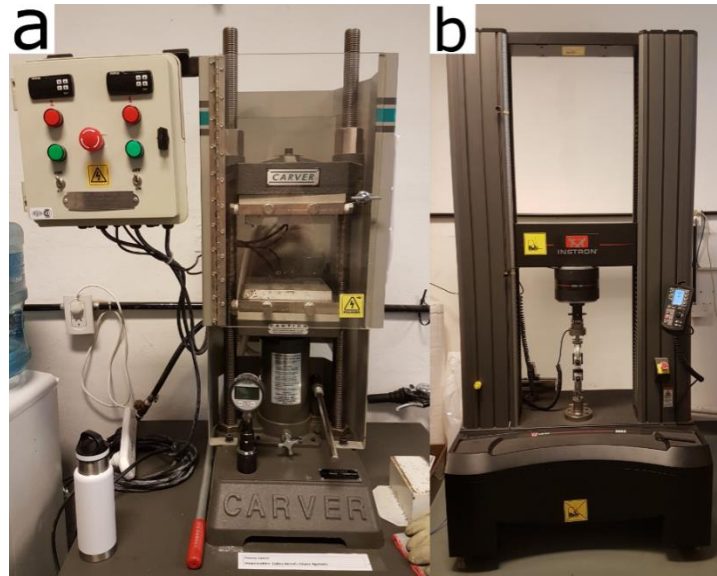


Fig. 15: (a) Prensa CARVER 3853-9 utilizada para la fabricación de laminados. (b) Máquina INSTRON 5985 utilizada para la realización de ensayos de flexión y tracción.

2.4.2 Procedimiento para la síntesis de placas de material compuesto

1. Se cortan los laminados necesarios. Para esto es muy útil pegar previamente cintas de papel delimitando el corte, y prevenir el desarmado del twill/roving en los extremos.
2. Se enciende la prensa, y se setea una temperatura de 60 °C.
3. Se precalienta el molde, utilizando la prensa.
4. Se mezclan al menos 60 gramos de resina/amina o poliol/isocianato dependiendo el caso, utilizando la máquina de dispersión en condiciones de vacío para asegurar el correcto mezclado y desgasado.
5. Se desgasa por el menor tiempo posible, verificando la salida de gas dentro de la máquina de dispersión y procurando no sobrepasar los 10 minutos desde el inicio de la mezcla.
6. Se colocan las láminas de fibra de carbono y de vidrio, y se vuelca por completo la matriz.
7. Inmediatamente se cierra el molde y se lo lleva a la prensa.
8. Se eleva el setpoint de la prensa a 110 °C.
9. Se comprime utilizando una presión de prensa de alrededor de 150 psi. Una vez que el molde llega a sus topes, la presión no bajará más y ya no se debe seguir comprimiendo.
10. Una vez que el molde alcanza los 90 °C se cronometran 15 minutos y se retira.
11. Se deja enfriar y se desmolda.
12. Se cortan las probetas acorde a las dimensiones deseadas, utilizando una sierra eléctrica sin fin.

2.5 Ensayo a flexión de probetas de matriz

Para esto, se utilizó una máquina INSTRON modelo 5985 (Fig. 15b) la cual se encuentra equipada con una celda de carga de 250kN. Se utilizó un accesorio provisto a fin de realizar flexión a 3 puntos.

De las placas fabricadas (Fig. 11) se cortan probetas de 120mm x 10mm y se ensayan a flexión utilizando una velocidad de 2 mm/min, acorde a las recomendaciones de ASTM D790, que es el estándar que se utilizó como guía para realizar estos ensayos. Se ensayaron entre 6 y 7 probetas de cada especie.

Los datos extraídos de este ensayo permiten caracterizar a las diversas matrices en cuanto a su módulo elástico a la flexión y tensión a la rotura.

El módulo elástico se calculó para cada ensayo utilizando el software para análisis de datos Origin, en el cual se graficó cada curva tensión-deformación y se realizó una regresión lineal en la primera parte de la curva donde se observa que la misma es recta. Los valores utilizados para esta aproximación lineal se seleccionaron a mano desde cada gráfico, y a fin de corroborar que el valor obtenido sea representativo se buscó que el coeficiente de determinación (R^2) sea de al menos 0.999.

2.6 Ensayo a tracción de probetas de material compuesto

Para esto, se utilizó la misma máquina INSTRON utilizada para los ensayos de flexión, pero con un accesorio para ensayos de tracción.

Se tomó a la norma ASTM D3039 como guía. Esta da como sugerencia para este tipo de ensayos el uso de probetas de 250mm x 25mm, con tela esmeril a modo de tabs. Sin embargo, esto es solo una sugerencia y la única condición impuesta para estos ensayos será que el largo de la probeta sea al menos 2 veces el ancho + el agarre (la parte de la probeta que queda dentro de las mordazas).

Las dimensiones del molde permiten extraer placas de aprox. 185mm x 185mm, pero debido a que se utilizaron cintas de papel para evitar que se desarmen las telas cuando se cortan, resultaron placas útiles de 150mm x 150mm.

De las placas fabricadas (Fig. 14) se cortan probetas de 150mm x 15mm y se ensayan a tracción utilizando 3 velocidades distintas, 2, 20 y 100 mm/min. Para cada caso, y cada especie se ensayaron 5 probetas.

De todos los ensayos, se obtiene módulo de Young, tensión y elongación a la rotura. Para el cálculo del módulo de Young se utilizó la misma técnica que la utilizada para el cálculo del módulo elástico en ensayos de flexión.

2.7 Ensayos a impacto de cascos

Para estos ensayos, se tomó como referencia a la norma NOCSAE para certificación de cascos de polo [4]. Esta norma, para la certificación requiere una serie de ensayos de impacto, como comentado en la introducción de este informe, utilizando diferentes velocidades de impacto, y posición del casco.

Para estos ensayos, el tutor de este proyecto ya había fabricado previamente 5 cascos con la ayuda de Kohlenia, con matrices EP N1, EP N2, EP N3, PU Y PU N1. También fabricó un soporte (Fig. 16) como el sugerido por NOCSAE en [3], pero solamente se utilizó la parte superior del casco como la zona de impacto y no se realizó la serie de 42 ensayos que especifica NOCSAE en [4].

En este proyecto se realizó una comparación visual entre los cascos ensayados a fin de comparar la performance al impacto de cada carcasa observando la extensión de los daños producidos.

Se realizaron ensayos sobre los 5 cascos fabricados, y en los casos de “EP N1”, “PU” y “PU N1” se dejó caer cada casco 6 veces, 3 desde una altura de 1.5 mts y 3 desde una altura de 0.45 mts. Los valores de altura fueron designados por el tutor de este proyecto ya que de los mismos también extrajo valores de aceleración que no serán estudiados en este trabajo. En el caso de “EP N2” y “EP

N3" se cambió el patrón de ensayos, no permitiendo una comparación directa entre una especie y la otra, por lo que no serán analizados en este proyecto.



Fig. 16: Arreglo utilizado para el ensayo a impacto de los cascos.

3. Resultados y discusión

En esta sección, se explicarán los resultados obtenidos y problemas evidenciados a medida que se fue llevando a cabo este trabajo. También se incluye una discusión de resultados a fin de proveer posibles hipótesis para la explicación de los resultados observados.

3.1 Preparación de muestras poliméricas

Uno de los primeros problemas encontrados en esta etapa del proyecto fue la gran cantidad de burbujas generadas en las placas, especialmente en sistemas PU.

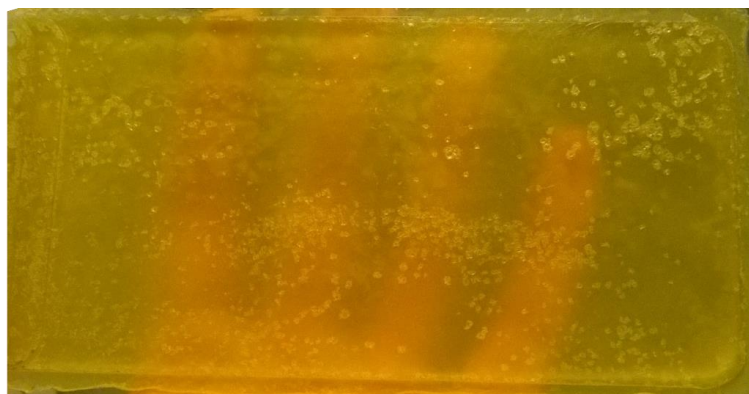


Fig. 17: Formación de burbujas en placas de matriz.

Se descubrió que desgasando exhaustivamente los componentes de cada sistema, se pudo erradicar este problema. En el caso del PU el componente más propenso a liberar burbujas es el Isocianato, pero también el Polioliol debió desgasarse durante tiempos similares, e incluso para bajar su viscosidad y ayudar a que las burbujas escapen se lo desgasó con temperaturas de entre 60 y 70°C, proceso que se realiza hasta ver que no se formen más burbujas en la cámara de vacío. Normalmente esto tomó entre 20 y 30 minutos. Como precaución también, se almacenó de ahí en más estos productos en frascos con una manta de nitrógeno previo a taparlos para desplazar el aire dentro de los mismos.

La cura de estos sistemas se realizó siempre de la misma manera, utilizando un proceso similar al que se utiliza en Kohlenia. En dicho caso se precalienta el molde a unos 50°C, se vuelca la resina y luego se eleva la temperatura a unos 100°C por una hora.

En este caso, acorde a una recomendación del tutor de este proyecto, y para poder realizar más rápido la fabricación de placas, se propuso el procedimiento explicado anteriormente en materiales y métodos, utilizando un horno a 125 °C por un corto tiempo para poder desmoldar las placas rápidamente, y una postcura de 1 hr a 100 °C. Si bien este proceso no es el usado en la fábrica, el mismo fue cumplido exhaustivamente en este proyecto por lo que a fin de comparar entre distintos materiales no acarrea ninguna desventaja.

Respecto a los sistemas con dispersión de nano partículas se observó una excelente compatibilidad de las nano partículas de sílice (Aerosil R8200) a la hora de realizar las dispersiones, con cualquiera de los dos sistemas utilizados (EP o PU), no así con las nano arcillas utilizadas, ya que al permanecer la mezcla en reposo por un par de horas se hallaba un gran precipitado (Fig. 18) que sugiere que las mismas no permanecían en solución coloidal como es de esperar.

Por este motivo, si bien se ensayaron probetas de resina epoxi con dispersión de nano arcillas, no se procedió a realizar probetas de PU con nanoarcillas, ni placas de fibra de carbono, sí en cambio con nanosílice.



Fig. 18: Precipitado observado en matriz epoxi, a 24hs de realizar una dispersión de nanoarcillas.

3.2 Ensayos a flexión de matrices

Se muestra, a modo informativo un gráfico de curvas representativas tensión-deformación de cada material ensayado en la Fig. 19.

En Fig. 20 y Fig. 21 se muestran las propiedades mecánicas calculadas de cada material. Estos valores, están promediados entre los medidos de cada ejemplar de un mismo tipo.

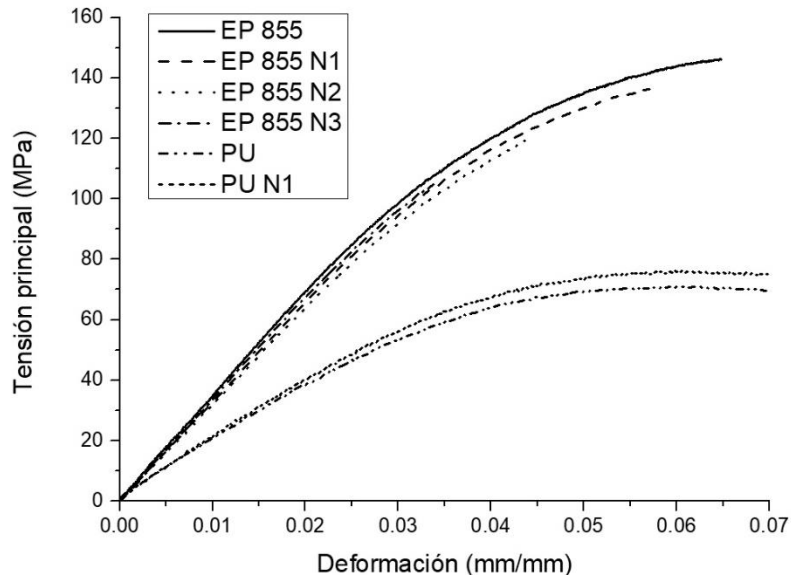


Fig. 19: Gráficos tensión-deformación de matrices evaluadas a la flexión.

Respecto a los sistemas EP, no se observan cambios significativos en el módulo elástico de los mismos. Se destaca una menor resistencia en los materiales con dispersión de nanopartículas, con notable disminución de la deformación a la rotura. Con nanoarcillas, este efecto es más acentuado que con nanosílice, ya que la deformación a la rotura disminuye en casi un 50%, y la tensión a la rotura en un 30% aprox respecto a EP por sí solo. Se observa una gran dispersión en los valores obtenidos de tensión y deformación a la rotura en sistema EP con el uso de nanopartículas, especialmente con el uso de nanoarcillas.

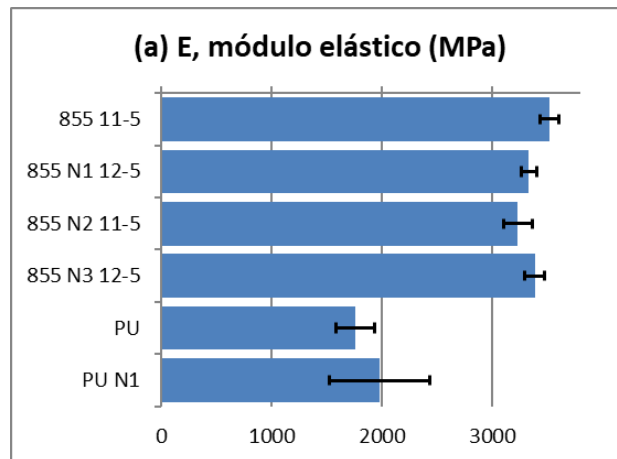


Fig. 20: Módulo elástico de placas ensayadas a flexión.

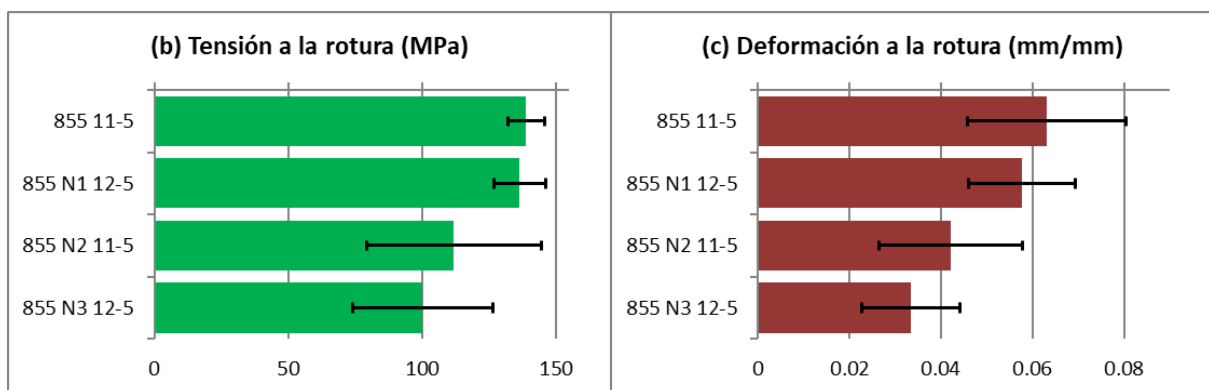


Fig. 21: (a) Tensión a la rotura de placas ensayadas a flexión. (b) Deformación a la rotura.

Es llamativo no observar aumento del módulo elástico en estos sistemas, ya que la bibliografía estudiada en la introducción sugiere que el agregado de nanopartículas a un compuesto polimérico, debería conllevar a un aumento del módulo elástico [14; 25; 17; 26].

En probetas de epoxi se ha superado en reiterados casos el 5% de deformación, siendo EP 855 la especie que rompió con la mayor deformación y en un solo caso se evidenció un 8% de deformación, con un promedio de 6%. ASTM D790 especifica que no se debe superar el 5% de deformación, pero de todos modos se utilizaron estos resultados.

En sistemas PU, solamente se evalúa el módulo elástico ya que estas probetas no rompieron incluso superando en repetidas ocasiones el 5% de deformación. Se evidencia un pequeño aumento de este de alrededor del 10% pero con una mayor dispersión en los valores medidos en PU N1 (Fig. 20), lo que no permite extraer conclusiones al respecto. De todos modos, es interesante destacar que en [16], con el mismo tipo de nanosílice utilizado en este proyecto, se observó en ensayos de tracción, un aumento del 9% en el módulo de Young.

Cabe mencionar que en este proyecto se respetó la cantidad mínima de probetas aconsejada por la norma ASTM D790, siendo esta 5 probetas de cada especie, y por ende llaman la atención los grandes desvíos observados.

Adicionalmente a las propiedades mecánicas antes nombradas, se calcula la absorción de energía promedio de cada material ensayado y se muestran los resultados en Fig. 22. Para esto se integra el área debajo de las curvas carga-desplazamiento (curvas no mostradas en este informe), se divide este

valor por el área de cada probeta y luego se promedian entre los valores de cada tipo de matriz ensayada.

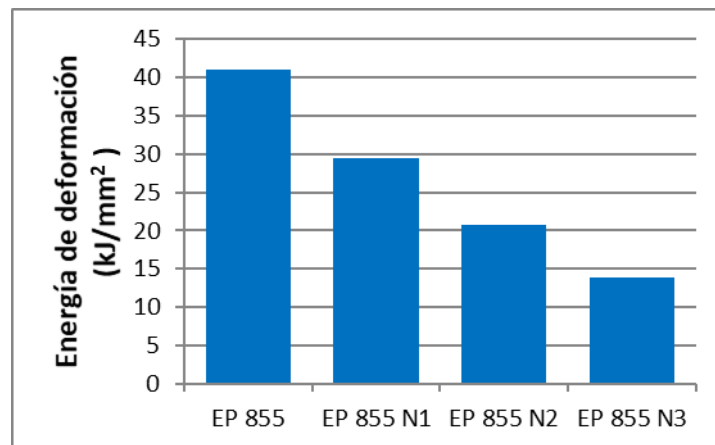


Fig. 22: Energía de deformación en probetas ensayadas a flexión.

Respecto a los resultados observados en esta sección, se estima que no se han logrado dispersiones correctas en materiales nanoestructurados. Esta suposición se basa en el hecho de que las partículas quedarían agrupadas en tamaños mayores a la longitud de fisura crítica, favoreciendo así a fallas a menor deformación del material. De todos modos, ésta es solo una hipótesis que no se pudo verificar en este proyecto, y sería oportuno el uso de un microscopio adecuado (ej. SEM) para determinar si la dispersión fue correcta o no.

En el caso de materiales con dispersión de nanoarcillas, se considera que nunca se logró una exfoliación de estas, permaneciendo las mismas en un estado inmisible dentro del polímero. Explicado de otro modo, quiere decir que no se habría llegado a reducir sus dimensiones a las de una nanopartícula [27].

También es interesante notar que, si bien ningún precursor nanoestructurado demostró tener mejores propiedades mecánicas que los polímeros por sí solos, en el caso de las nano arcillas, el efecto fue aún mayor, agrandando incluso los desvíos en los resultados observados. Este fue otro motivo que causó que se desestime por completo el uso de nanoarcillas en este proyecto.

Dicho efecto podría ser explicado porque el proceso de dispersión de las nanoarcillas es por naturaleza más complejo. Como ya se explicó anteriormente, en el caso de las nanosílices el proceso consta básicamente en romper tactoides, mientras que en el caso de las nanoarcillas se debe lograr exfoliar a las láminas de arcillas las cuales se encuentran unidas por fuerzas iónicas en las galerías interlaminares. Por este motivo, es preponderante el rol que juegan los modificadores orgánicos que se utilizan con estas partículas ya que amplían la distancia interlaminar mejorando por un lado la hidrofobia como ya se explicó anteriormente y por otro permitiendo una dispersión más fácil [18; 19].

3.3 Fabricación de placas de material compuesto

El molde utilizado para la fabricación de placas de material compuesto se diseñó con el espesor del laminado como una variable no controlada, y se esperaba aplicar sobre el mismo una presión que simule a la presión de aire otorgada en Kohlenia. Al realizar una primera prueba, se obtuvo una placa muy bien impregnada y sin ningún tipo de defectos, pero al medir su espesor se observa que el mismo

es cercano a los 0.7 mm, mucho menor a los 1.3 – 1.7 mm que se midió en muestras extraídas de cascos.

Debido a que se buscó fabricar probetas que representen lo más posible al material fabricado en Kohlenia, se decidió introducir topes que limiten el espesor del laminado, y luego de fabricar la primera placa se mide 1.4 mm de espesor. Al lograr una placa con un espesor representativo del material de las carcasas ya existentes, se decidió utilizar dicho espesor para realizar todos los ensayos.

Esto genera que el moldeo se haga a muy baja presión ya que a medida que se cierra el molde la matriz en estado líquido fluye, el excedente escapa del molde y se llega a los topes del molde previo a poder ejercer presión contra el laminado.

A medida que curan las láminas planas en el molde, se observa un leve aumento de la presión ejercida por la prensa, posiblemente por dilatación térmica de la matriz.

3.4 Corte de probetas y tracción de material compuesto

Se consideró originalmente la utilización de probetas de 15mm x 75mm, lo cual cumpliría con la condición de mínimo largo (según ASTM D3039) destinando 45mm para el agarre y tendría la ventaja de que de cada placa saldrían unas 20 probetas por placa, lo que otorgaría una gran cantidad de resultados para cada una de las velocidades ensayadas. Se realizaron pruebas con probetas de este tamaño y papeles de lija, pero los resultados fueron negativos ya que las mismas rompieron dentro de las mordazas. Luego de estos resultados, se probaron probetas de 25mm de ancho pero los resultados fueron similares. Se decidió entonces la utilización de tabs para disminuir la concentración de tensiones cerca del agarre de las probetas. Las primeras pruebas aquí fueron nuevamente con probetas de 15mm x 75mm, pero con tabs de fibra de vidrio adheridas con epoxi. Nuevamente se observan resultados insatisfactorios, ya que las probetas rompieron en este caso en el límite entre los tabs y la probeta (ver Fig. 23 a,b).

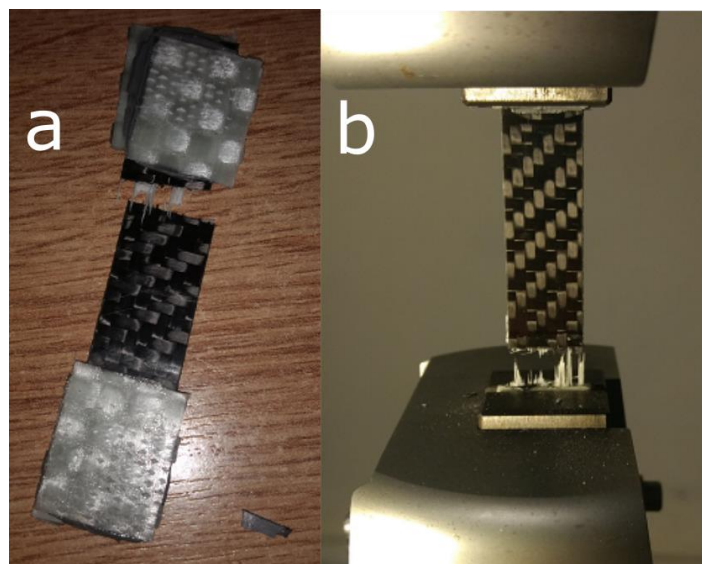


Fig. 23: (a y b) Probetas rotas en la mordaza.

Luego de estas observaciones se decidió realizar probetas de 15mm de ancho pero 150mm de largo en vez de 75 para verificar si de esta manera, las probetas rompan de una manera adecuada. Si bien con las medidas finales de 150mm x 15mm las probetas continuaron rompiendo en el límite tab-

probeta o muy cerca, se utilizó esa medida y aunque no se pudo erradicar este problema se utilizaron los valores obtenidos de estos ensayos.

El estándar ASTM D3039 afirma que problemas de este tipo se pueden deber en gran medida a una mala alineación de la probeta con las mordazas. También informa que una mala alineación puede acarrear la obtención de resultados con gran dispersión entre ellos. A fin de verificar la alineación, recomienda la utilización de 3 “strain gage” (extensómetros) ubicados como se muestra en la Fig. 24.

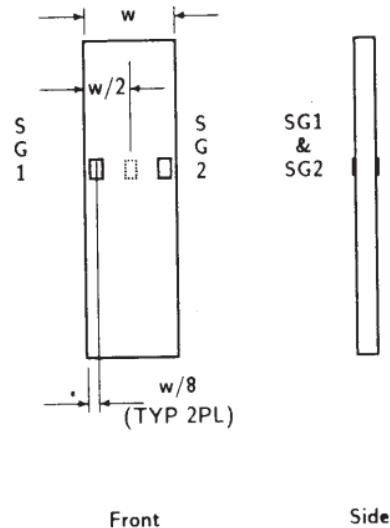


Fig. 24: Recomendación de ASTM D3039 para la verificación de correcta alineación de probetas. Adaptado de ASTM D3039.

En el caso de este proyecto, esto no se realizó por lo cual no se pudo determinar si esa fue la razón de las roturas cerca de mordazas.

Por otro lado, es importante comentar que en todos estos laminados se observó cierta formación de burbujas (en inglés “pinholes”), y cabe mencionar que no fue suficiente un desgasado exhaustivo a fin de eliminar posible humedad y aire en solución, como sí sucedió en la fabricación de placas de precursores (matrices). Este es un aspecto que no se pudo solucionar en este proyecto. Ver Fig. 25.

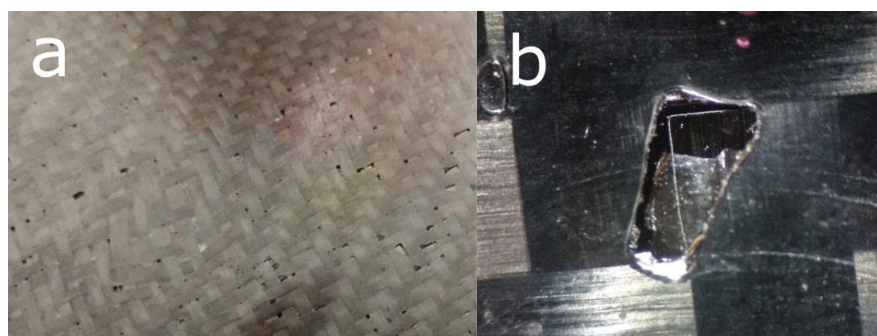


Fig. 25: (a) Pinholes observados a simple vista. (b) Pinhole observado en microscopio (100x).

La formación de burbujas puede deberse a varias causas; entre ellas, humedad presente en la matriz, atrapamiento de aire durante el impregnado de las láminas, y en el caso de sistemas EP la existencia de algún solvente no reactivo que libere gases al incrementar la temperatura durante la cura [28; 29; 30].

Respecto a la posibilidad de la existencia de humedad en las matrices, no se cree que haya sido una causa predominante en este proyecto, ya que uno de los motivos de realizar desgases en los componentes antes y luego de realizar las mezclas, fue reducir el contenido de agua en la mezcla.

La posibilidad de atrapar aire durante la impregnación de las láminas es un aspecto que en este proyecto no se pudo verificar. Se considera, que en RTM la razón principal de la formación de burbujas es el atrapamiento de aire, y no la formación de burbujas durante la cura [29]. Existen modelos y estudios que permiten entender la formación de burbujas en procesos RTM, como los de la Ref. [31; 32] pero que no se estudian en detalle ya que exceden el alcance de este proyecto. También afecta a la formación de burbujas, la velocidad con la que la matriz fluye sobre las láminas durante la impregnación, como se observa en Ref. [33].

No se considera que en sistemas EP una causa factible haya sido la existencia de algún solvente no reactivo en este proyecto, ya que todos los productos utilizados según el fabricante no poseen ningún tipo de diluyente en su composición.

Adicionalmente, es destacable el hecho de que no se haya logrado reproducir el espesor de las carcasas fabricadas en Kohlenia simulando la misma presión que ellos aplican a la hora de realizar la impregnación de las fibras. Como se mencionó antes, en caso de que se aplicara una presión de 5 bar sobre el laminado, produjo que el espesor de este sea casi de la mitad.

Esta diferencia podría deberse a; un mal proceso utilizado en la fabricación de las carcasas, existiendo la posibilidad de que la resina una vez agregada al molde realice una cura más rápida de lo previsto, limitando el flujo de resina excedente, y por ende no permitiendo la fabricación de un laminado de menor espesor, o bien puede deberse al hecho de que no siempre los cascos se fabriquen con 2 láminas de fibra de carbono y una de fibra de vidrio. Al momento de realizar la medición de espesor de las carcasas ya fabricadas, se tomaron varios puntos para descartar posibles solapamientos de láminas.

El hecho de necesitar introducir topes en el molde produjo que el moldeo sea prácticamente a presión ambiente, condición que favorece al precipitado de gases y formación de “pinholes”.

En la prueba que se realizó sin topes en el molde, se obtuvo un laminado muy bueno, sin formación de burbujas, efecto que puede haberse dado por la presión otorgada durante la impregnación y el conformado, que no permitió la precipitación de gases, o sea la formación de burbujas. También puede haber ocurrido, que la mayor presión otorgada sobre el laminado en dicho caso haya forzado a una mejor impregnación de las fibras, desplazando correctamente el aire en todo el volumen del laminado, comportamiento observado en [33].

También es interesante notar, que en uno de los cascos fabricados en Kohlenia (con matriz PU N1) se evidenció una gran cantidad de burbujas por lo que este problema no se observó solamente en este trabajo (ver Fig. 26).



Fig. 26: Formación de burbujas en casco con matriz PU N1.

Respecto a las propiedades mecánicas de los materiales ensayados se muestran, a modo informativo, gráficos tensión-deformación (Fig. 27 y Fig. 28) representativos de los materiales ensayados.

En todos los ensayos realizados, se observa una curva con un perfil similar; una primera etapa con un módulo de Young elevado (alrededor de 18 GPa), y una segunda etapa desde una deformación de alrededor del 0.5% con un módulo de Young menor (alrededor de 8 GPa), el cual se evidencia hasta la rotura del material. Este comportamiento se explica por el hecho de que las fibras de carbono, las cuales absorben menos energía elástica que las de vidrio [22], rompen al llegar a una deformación de aprox. 0.5%.

Se realizaron para cada material ensayos a tres velocidades diferentes; 2, 20 y 100 mm/min.

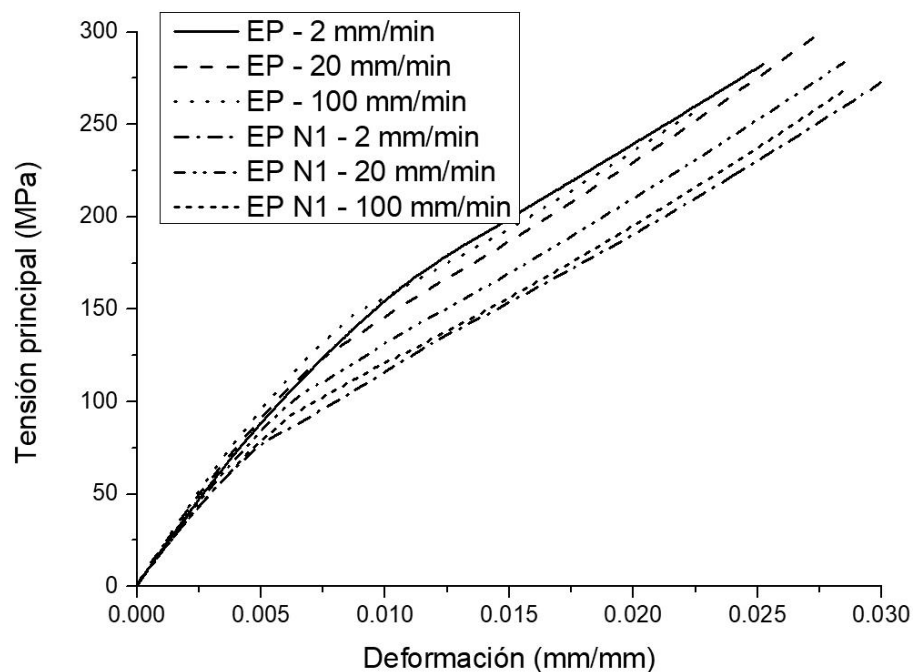


Fig. 27: Gráficos tensión-deformación en sistemas EP y EP N1 ensayados a tracción.

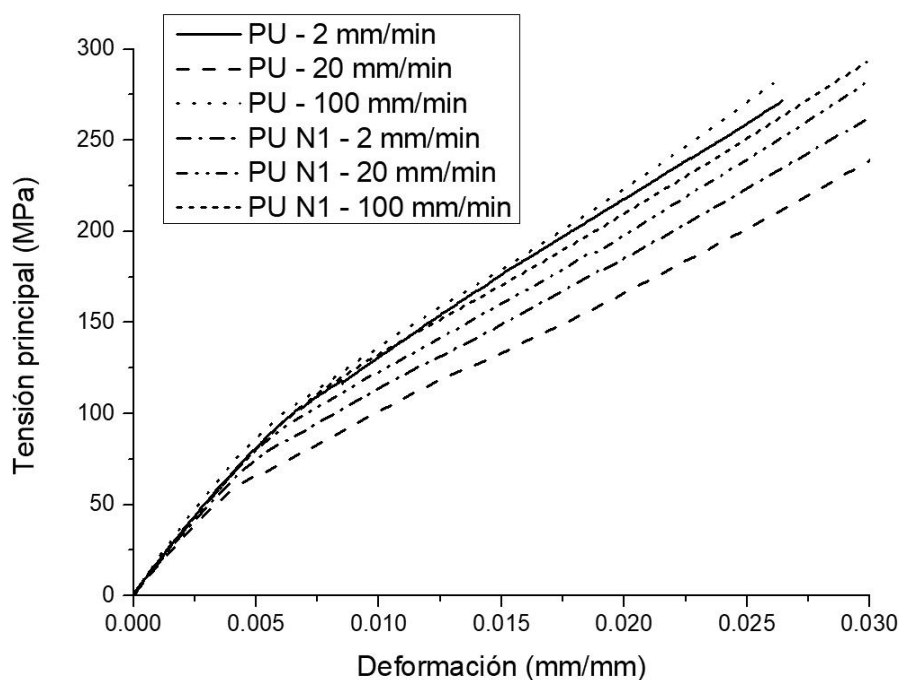


Fig. 28: Gráficos tensión-deformación en sistemas PU y PU N1 ensayados a tracción.

Respecto a EP y EP N1, no se observan efectos significativos respecto a la variación de velocidad de los ensayos. Sí se observa una pequeña disminución de la deformación a la rotura en los ensayos de 20 y 100 mm/min, de alrededor de un 10%.

En cuanto a la tensión a la rotura, no se observan diferencias atribuibles al hecho de variar la velocidad, ya que para EP se observa para el caso de 100 mm/min, una tensión un 15% menor a la observada en los casos de 2 y 20 mm/min, pero en EP N1, las tensiones obtenidas, difieren en menos de un 10%, y no parecería haber correlatividad entre la tensión de rotura y la velocidad del ensayo.

En los ensayos de PU y PU N1, se observan diferencias en el módulo de Young en las distintas velocidades ensayadas. Sin embargo, estas diferencias no demuestran una correlación entre la velocidad del ensayo y los parámetros medidos, debido a que por ejemplo para PU se observa una disminución de alrededor del 15% del módulo en los ensayos a 20 mm/min respecto a los de 2 mm/min, pero al ensayar a 100 mm/min el módulo obtenido es similar al observado en los ensayos de 2 mm/min. Respecto a la tensión a la rotura, similar a lo observado en EP, no se puede concluir en alguna diferencia atribuible a la velocidad de los ensayos. En cuanto a la deformación a la rotura, se observa nuevamente una pequeña disminución al aumentar la velocidad, especialmente al pasar de 20 a 100 mm/min, donde se evidencia una baja del 15% aproximadamente.

En la Fig. 29 se muestra el resultado de integrar el área debajo de cada una de las curvas tensión-deformación y promediar para resultados de una misma especie.

Se observa una gran variabilidad en los resultados obtenidos y con estos, no se puede determinar una correlación entre la tenacidad y la velocidad de deformación.

En sistemas PU, se observa que todos los valores de tenacidad aumentaron con compuestos nanoestructurados, pero en ensayos de 20 mm/min se observa un aumento del 35% en la tenacidad mientras que a 2 mm/min solo un aumento de 1.8% por lo que se atribuye esto a las grandes dispersiones en los valores medidos.

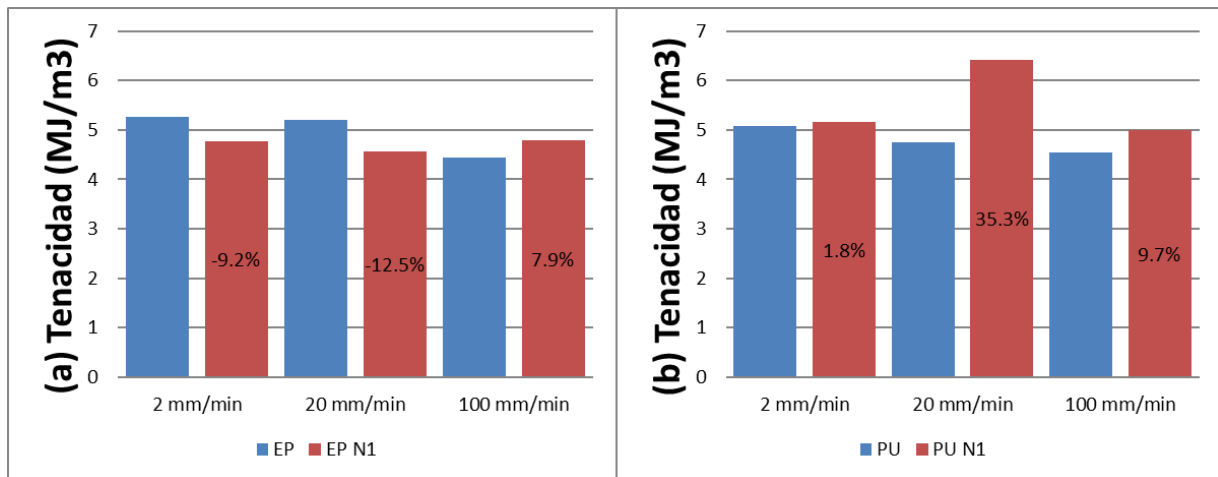


Fig. 29: (a) Tenacidad medida en compuestos con matrices EP a la tracción. (b) Tenacidad medida en compuestos con matrices PU a la tracción.

3.5 Evaluación de cascos ensayados a impacto

De los cascos ensayados (con matriz EP N1, PU y PU N1), se muestran a continuación (Fig. 30, Fig. 31 y Fig. 32) imágenes de la zona de impacto.

Se observa en el caso del EP N1, se obtiene un resultado muy aceptable observando la rotura de las fibras superficiales, no observándose ninguna falla/fisura al alejarse 15 mm de la zona de impacto. Sin embargo, no se pueden extraer conclusiones de este comportamiento ya que no se ensayó un casco con matriz EP (sin nanopartículas).

Para el PU, se observa una fisura que a simple vista parece ser menor, pero es importante destacar que al ser observada en microscopio se observa que las fibras superficiales están rotas en un segmento lineal de aproximadamente 50mm.

Respecto a la matriz PU N1 se concluye que el resultado fue excelente, ya que no ocurrió ningún tipo de falla.

Resulta interesante comparar el tipo de falla observada en el casco fabricado con EP N1, que aquel fabricado con PU (Fig. 30 y Fig. 31 a). Con EP N1, se observa la falla principalmente en la matriz, existiendo fisuras en la misma, y pocas fibras rotas. En cambio, en PU se observa una matriz que parecería no tener fisuras, pero sí se observan daños en las fibras próximas a la falla, con un notable pandeo de estas.

Dicho comportamiento, se considera que se debe a la menor rigidez de la matriz PU respecto a la matriz EP (menor módulo elástico) y al hecho de que, para una igual deformación la matriz PU ha absorbido menor energía que la matriz EP. El hecho de que la matriz PU sea menos rígida que la matriz EP ocasiona una mayor deformación del casco durante el impacto, generando mayores tensiones de compresión en la cara de impacto, y produciendo el pandeo de las fibras observado.

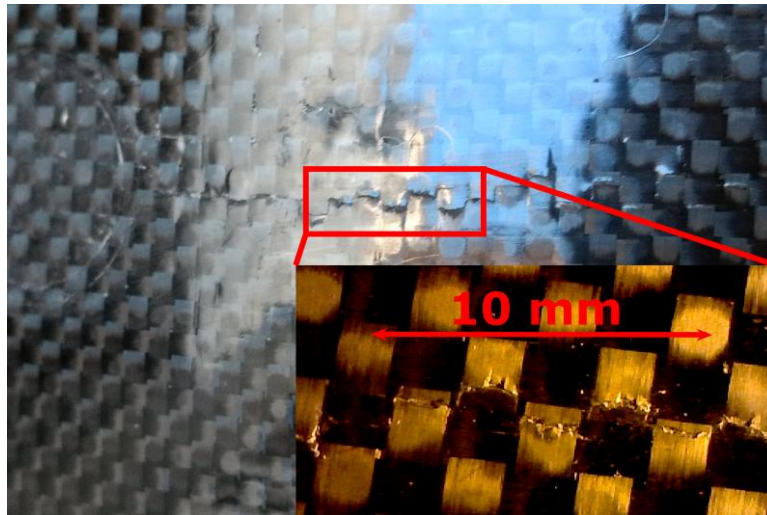


Fig. 30: Zona impacto en casco hecho de PU.

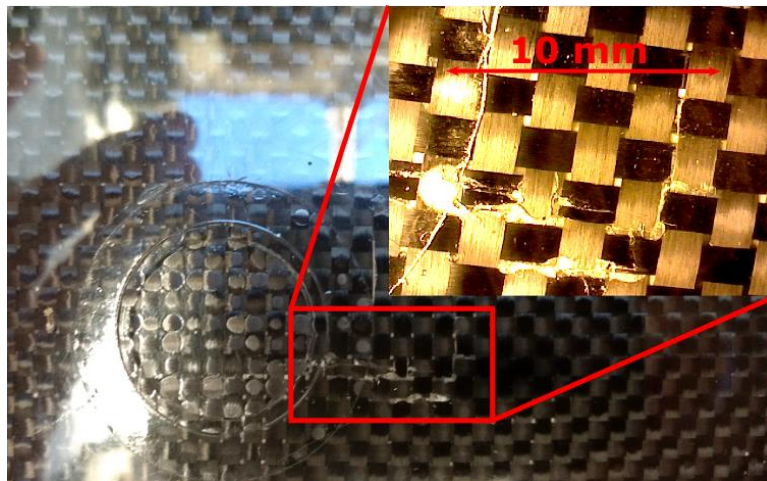


Fig. 31: Zona de impacto en casco fabricado con EP N1.



Fig. 32: Zona de impacto en casco de PU N1.

4. Conclusiones y recomendaciones

Como primer comentario, se denota que acorde a la extensa bibliografía que existe en estudios relacionados al uso de nanopartículas en matrices poliméricas, el uso de estas parece ser muy alentador. Especialmente, para un caso como la fabricación de carcasas de cascos, la nanotecnología podría optimizar el proceso de fabricación y el producto final, ya que permitiría fabricar laminados con el menor peso en refuerzos, sin comprometer la performance ante el impacto, e incluso mejorando la misma.

En este proyecto, sin embargo, no se pudo reforzar esta hipótesis notándose una menor absorción de energía en los ensayos a la flexión realizados sobre matrices nanoestructuradas. Tampoco se logró encontrar una mejora o un empeoramiento de las propiedades mecánicas de los materiales compuestos nanoestructurados respecto a aquellos que no lo son.

Los valores de tenacidad obtenidos en ensayos a tracción, el cual se considera el principal parámetro a observar para la performance al impacto, no fueron consistentes por lo que no se pueden extraer conclusiones útiles de este trabajo. En estos ensayos, hay que destacar que las probetas no rompieron de forma adecuada, y se recomienda para un próximo trabajo verificar la correcta alineación de las probetas a fin de que las mismas no rompan cerca de la mordaza.

Estos resultados no concluyentes se cree que se debieron a una mala dispersión de nanopartículas, aunque no se pudo verificar esta hipótesis. En base a esta observación se sugiere dar una mayor importancia al procedimiento utilizado para las dispersiones, estudiando el efecto de la variación de los distintos parámetros del proceso, es decir, tiempos, velocidad del dispersor y ajuste de viscosidad calefaccionando la cámara de dispersión.

Se obtuvo un buen comportamiento en los ensayos de impacto de compuestos nanoestructurados, ya que por ejemplo para el caso de un casco fabricado con matriz PU N1, no se produjeron daños visibles en el material. De todos modos, se necesita mayor número de muestras para poder considerar válida esta afirmación y realizar ensayos sobre cascos con matriz EP (como los fabricados actualmente) a fin de tener un punto de partida para realizar la comparación.

Se observan diferentes modos de falla en sistemas EP y en sistemas PU, básicamente fisuras en matriz EP y pandeo local de fibras en sistemas PU, principalmente atribuible a la menor rigidez del PU.

Se encontró una notable formación de burbujas en laminados, aspecto que no pudo ser resuelto, pero del cual se enumeran posibles causas, siendo una posible el atrapamiento de aire durante la impregnación de las láminas. Es entonces, una recomendación para futuro trabajo estudiar cuál es el mecanismo predominante para la formación de burbujas en laminados a fin de asegurar la obtención de resultados precisos en ensayos y además poder tomar todas las medidas necesarias para contar con la seguridad de que estas fallas no ocurran en la fábrica de Kohlenia.

Una última sugerencia, es aumentar el número de muestras en cada uno de los ensayos que se realice. Si bien las normas especifican un mínimo de 5 probetas, en este trabajo se demostró que ese número de muestras es muy pequeño y que no permite obtener resultados comparables entre sí debido a la gran dispersión de valores.

5. Referencias

1. [En línea] <https://www.historic-uk.com/CultureUK/The-Origins-of-Polo/>.
2. [En línea] <http://polohub.net/la-obligatoriedad-del-casco-certificado-en-inglaterra/>.
3. National Operating Committee on Standards for Athletic Equipment (NOCSAE). Standard Test Method and Equipment Used in Evaluating the Performance Characteristics of Headgear/Equipment. 2011.
4. —. Standard performance specification for newly manufactured polo helmets. 2015.
5. West Polo Carbon Kayak Polo Helmet Outfitting Guide. [En línea] <http://nohorsesneeded.com/west-polo-carbon-kayak-polo-helmet-outfitting-guide/>.
6. Dr. Ing. Chiacchiarelli L.M, Dr. Ing. E. Poodts. Nanotecnología aplicada en materiales compuestos para cascos deportivos: un caso exitoso de transferencia de I+D a una PyME Argentina.
7. *Effect of glass fiber hybridization on the behavior under impact of woven carbon fiber/epoxy laminates*. Enfechaque, A and Molina-Aldareguia, JM and Gálvez, F and González, C and Llorca, J. s.l. : Sage Publications Sage UK: London, England, 2010.
8. Mallick, Pankar K. *Fiber-reinforced composites: materials, manufacturing, and design*. 2007.
9. *Resin transfer molding*. Fong, Lihwa and Advani, SG. s.l. : Springer, 1998, Handbook of Composites.
10. *Manufacture of polymer composites*. Grove, Stephen. s.l. : Wiley Online Library, 2011.
11. Cairns, Douglas and Skramstad, Jon and Mandell, John. Evaluation of hand lay-up and resin transfer molding in composite wind turbine blade structures. *20th 2001 ASME Wind Energy Symposium*. 2001.
12. *Process analysis of compression resin transfer molding*. Bhat, Prabhas and Merotte, Justin and Simacek, Pavel and Advani, Suresh G. s.l. : Elsevier, 2009.
13. *Review article: Polymer-matrix Nanocomposites, Processing, Manufacturing and Application*. Hussan, Farzana and Hojjayi, Mehdi and Okamoto, Masami and Gorga, Russell E. 2006, J. comp. mat.
14. *s2-glass/vinyl ester polymer nanocomposites: manufacturing, structures, thermal and mechanical properties*. Haque, A and Hossain, F and Dean, D and Shamsuzzoha, M. 2002. 17th Annual Technical Conference, American Society for Composites. págs. 1-9.
15. *Fracture toughness of the nano-particle reinforced epoxy composite*. Kim, Byung Chul and Park, Sang Wook and others. s.l. : Elsevier, 2008.
16. *The relationship between nanosilica dispersion degree and the tensile properties of polyurethane nanocomposites*. Chiacchiarelli, Leonel M and Puri, Ivan and Puglia, Debora and Kenny, José M and Torre, Luigi. s.l. : Springer, 2013.
17. *Toughening mechanisms of nanoparticle-modified epoxy polymers*. Johnsen, BB and Kinloch, AJ and Mohammed, RD and Taylor, AC and Sprenger, S. [ed.] 530-541. 2, s.l. : Elsevier, 2007, Polymer, Vol. 48.
18. *Mechanism of exfoliation of nanoclay particles in epoxy- clay nanocomposites*. Park, Jong Hyun and Jana, Sadhan C. 2003, Macromolecules, págs. 2758-2768.
19. *Epoxy clay nanocomposites--processing, properties and applications: A review*. Azeez, Asif Abdul and Rhee, Kyong Yop and Park, Soo Jin and Hui, David. s.l. : Elsevier, 2013.

20. *Review of low-velocity impact properties of composite materials*. Richardson, MOW and Wisheart, MJ. s.l. : Elsevier, 1996.
21. Castillo, García and Kalamis, Shirley. *Análisis de laminados de materiales compuestos con precarga en su plano y sometidos a impacto*. 2007.
22. *The impact resistance of composite materials—a review*. Cantwell, WJ and Morton, J. s.l. : Elsevier, 1991.
23. *Prediction of low velocity impact damage in carbon-epoxy laminates*. De Moura, MFSF and Marques, AT. s.l. : Elsevier, 2002.
24. *Strain rate effects on the mechanical properties of polymer composite materials*. Jacob, George C and Starbuck, J Michael and Fellers, John F and Simunovic, Srdan and Boeman, Raymond G. s.l. : Wiley Online Library, 2004.
25. *Effect of inorganic nanoparticles on mechanical property, fracture toughness and toughening mechanism of two epoxy systems*. Ma, Jun and Mo, Mao-Song and Du, Xu-Sheng and Rosso, Patrick and Friedrich, Klaus and Kuan, Hsu-Chiang. s.l. : Elsevier, 2008.
26. *Highly dispersed nanosilica--epoxy resins with enhanced mechanical properties*. Chen, Chenggang and Justice, Ryan S and Schaefer, Dale W and Baur, Jeffery W. s.l. : Elsevier, 2008.
27. *Polymer nanotechnology: nanocomposites*. Paul, DR and Robeson, Lloyd M. s.l. : Elsevier, 2008.
28. *Effects of cure cycle pressure and voids on some mechanical properties of carbon/epoxy laminates*. Olivier, PBAUPS and Cottu, JP and Ferret, BBAUPS. s.l. : Elsevier, 1995.
29. *Void formation in RTM*. Lundstrom, TS and Gebart, BR and Lundemo, CY. s.l. : Sage Publications Sage CA: Thousand Oaks, CA, 1993.
30. *Influence from process parameters on void formation in resin transfer molding*. Lundström, T Staffan and Gebart, B Rikard. s.l. : Wiley Online Library, 1994.
31. *Tow impregnation model and void formation mechanisms during RTM*. Binetruy, C and Hilaire, B and Pabiot, J. s.l. : Sage Publications Sage CA: Thousand Oaks, CA, 1998.
32. *Mechanism of void formation in composite processing with woven fabrics*. Lee, Geon-Woong and Lee, Ki-Jun. s.l. : Shawbury, Shrewsbury, Shropshire, UK: Rapra Technology, 2003.
33. *A review of void formation and its effects on the mechanical performance of carbon fiber reinforced plastic*. Xueshu, LIU and Fei, CHEN. 2016.
34. *Effect of inclusion size on mechanical properties of polymeric composites with micro and nano particles*. Cho, J and Joshi, MS and Sun, CT. 2006, Composites Science and Technology, págs. 1941-1952.
35. Evonik Industries. AEROSIL® R 8200 for Silicone Rubber. [En línea]
<https://www.aerosil.com/product/aerosil/downloads/ti-1209-aerosil-r-8200-for-silicone-rubber-en.pdf>.
36. *Intercalated clay nanocomposites: morphology, mechanics, and fracture behavior*. Zerda, Adam S and Lesser, Alan J. s.l. : Wiley Online Library, 2001.